…ARIA BREZEANU PETRE SPACU

CHIMIA
COMBINAȚIILOR COMPLEXE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI – 1969

CHIMIA
COMBINAȚIILOR COMPLEXE

PETRU SPACU
MARIA BREZEANU



PREFAȚĂ

În această carte este tratată chimia unei clase de combinații cunoscute sub numele de compuși de coordinație, combinații complexe, sau simplu complecși. Acestea sînt, în general, combinații, care conțin un atom sau ion central, de obicei un metal, înconjurat de un număr de ioni sau molecule neutre. În funcție de suma sarcinilor ionului central și a grupărilor care-l înconjoară, combinația complexă poate fi un cation, un anion sau o moleculă neutră. Aceste combinații tind să-și mențină identitatea chiar în soluție, deși în unele cazuri poate avea loc o disociere.

Chimia combinațiilor complexe reprezintă unul dintre cele mai importante domenii ale chimiei anorganice, căruia an de an îi sînt consacrate un număr tot mai mare de lucrări. Importanța mereu crescîndă a acestor combinații atît în domeniul cercetării teoretice cît și în cele mai variate domenii ale industriei chimice arată necesitatea unui studiu multilateral al formării și al proprietăților lor fundamentale.

Combinațiile complexe joacă un rol important în industria chimică și în viața însăși.

Astfel aceste combinații își găsesc o largă aplicare în practica de extracție a multor metale din minereurile respective, ca și în metodele de separare ale altora.

Este de asemenea bine cunoscut rolul deosebit de important al combinațiilor complexe în dezvoltarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă. Folosirea combinațiilor complexe în acest domeniu oferă posibilități multiple. Astfel, prin alegerea judicioasă a agenților de coordinare, ionii metalici pot fi separați din soluțiile în care se găsesc, sub formă de substanțe greu solubile, ceea ce permite identificarea sau determinarea lor, sau dimpotrivă precipitarea lor poate fi prevenită.

Combinațiile complexe stau la baza unor procese biologice, ca și a unor reacții catalitice. Importanța lor din acest punct de vedere devine evidentă, dacă se amintește că substanța vitală pentru fotosinteza în plante, clorofila, este o com-

binație complexă a magneziului și că hemoglobina, care transportă oxigen în celulele animale, este o combinație complexă a fierului.

În momentul de față, chimia combinațiilor complexe cunoaște o dezvoltare rapidă și antrenează cercetători din multe alte domenii ale chimiei atît teoretice cît și experimentale. Multiplele aplicații ale combinațiilor complexe în biologie au determinat un avînt suplimentar în dezvoltarea acestui domeniu.

În țara noastră există o tradiție veche de cercetare în domeniul chimiei combinațiilor complexe, ai cărei deschizători de drumuri au fost N. Costăchescu, G. Spacu și R. Cernătescu. Continuată de elevii lor, cercetarea în acest domeniu al chimiei, cunoaște în momentul de față o dezvoltare considerabilă în toate școlile de chimie din centrele universitare din țară.

Materialul existent în literatura de specialitate referitor la combinațiile complexe este atît de vast și crește atît de vertiginos, încît este evident că nu poate fi cuprins în întregime în limitele unei astfel de cărți.

Ținînd seama de scopul urmărit de această lucrare, care se adresează în primul rînd studenților anilor IV și V de la facultățile de chimie, doctoranzilor în chimie anorganică ca și celor care lucrează în domeniul combinațiilor complexe, sau folosesc aceste combinații în scop practic, în cele ce urmează vor fi tratate problemele fundamentale, concretizate în următoarele părți:

— Legătura chimică în combinațiile complexe.

— Proprietățile fundamentale ale combinațiilor complexe (stereochimia combinațiilor complexe, proprietățile optice, magnetice, stabilitatea și capacitatea de reacție a combinațiilor complexe).

— Izomeria în chimia combinațiilor complexe. (Se va dezvolta, în general, izomeria geometrică, optică și de legătură.)

— Clase de combinații complexe.

În afara capitolelor cu caracter predominant teoretic, celelalte capitole au fost astfel alese încît materialul prezentat să constituie pe lîngă o introducere în acest domeniu, o orientare asupra problemelor actuale ale chimiei combinațiilor complexe și asupra modului în care sînt rezolvate aceste probleme.

Pentru a face cît mai util materialul cuprins în această lucrare, la tratarea diverselor probleme, autorii au prezentat, în măsura în care acest lucru a fost posibil, cele mai noi date din literatura de specialitate.

De aceea, unele capitole ca „Teoria coordinației a lui Werner", „Metoda electrostatică precuantică", care în momentul de față au o importanță mai mult istorică, sînt tratate mai schematic, anume atît cît s-a considerat necesar pentru a se înțelege esența teoriei respective și pentru a se aprecia contribuția ei la dezvoltarea chimiei combinațiilor complexe.

Alte capitole însă ca, de exemplu, „Metodele cuantice", sînt tratate ceva mai detaliat, considerînd că o tratare chiar calitativă a acestora este utilă pentru descifrarea şi înţelegerea oricărui text de specialitate, chiar de către cei care nu posedă aparatul de calcul matematic necesar pentru rezolvarea cantitativă a unor astfel de probleme.

Datorită faptului că această lucrare se adresează în primul rînd studenţilor, care audiază cursul de chimia combinaţiilor complexe, autorii au încercat să prezinte astfel materialul respectiv, încît acesta să corespundă în primul rînd condiţiilor unui material didactic. În acest sens, în tratarea fiecărei probleme s-a început cu aspectul clasic, introducerea diverselor noţiuni făcîndu-se în mod treptat, urmărindu-se în felul acesta evoluţia concepţiilor teoretice în domeniul respectiv. Chiar dacă în unele cazuri accentul s-a pus pe ceea ce este nou, nu s-au neglijat însă niciodată aspectele „clasice".

Unele capitole, ca, de exemplu, acelea referitoare la combinaţiile complexe cu liganzi ca hidrogen, oxigen etc., sau combinaţii complexe legate între ele prin reacţii de transfer de electroni, cuprind rezultatele unor lucrări foarte noi. Dată fiind importanţa deosebită a unor astfel de combinaţii, s-a considerat indicată includerea lor în această carte.

Autorii vor aprecia orice sugestie menită să contribuie la îmbunătăţirea materialului cuprins în această lucrare şi la remedierea unor lipsuri inerente unei astfel de lucrări.

AUTORII

CUPRINS

Dezvoltarea concepţiilor teoretice în domeniul chimiei combinaţiilor complexe a urmat acelaşi drum ca şi în celelalte domenii ale chimiei. De la faptele experimentale, obţinute prin numeroase experienţe, s-a trecut la interpretarea acestora pe baza unei teorii.

Acumularea de noi date experimentale a condus uneori la modificări în teoria folosită pentru interpretarea lor, iar alteori la înlăturarea completă a acesteia.

Chimia combinaţiilor complexe oferă un exemplu de modul în care teoriile folosite pentru interpretarea datelor experimentale au fost modificate sau chiar complet îndepărtate.

Chiar dacă, în momentul de faţă unele din aceste teorii au fost părăsite sau sînt din ce în ce mai puţin folosite, în cele ce urmează vor fi totuşi expuse pe scurt. O astfel de tratare este justificată pe de o parte de faptul că teoriile cu caracter intuitiv contribuie la înţelegerea teoriilor mai noi, iar pe de altă parte de faptul că elemente ale unora din aceste teorii au păstrat o anumită importanţă şi în teoriile mai noi.

Structura unei combinaţii complexe este bine definită atunci cînd sînt cunoscute numărul de coordinaţie al ionului metalic central, stereochimia moleculei sau ionului complex, conformaţia ei şi natura legăturii metal-ligand. Faptul că natura legăturii metal-ligand este strîns legată de alte caracteristici ale combinaţiei complexe justifică începerea acestei expuneri cu capitolul referitor la legătura chimică în combinaţii complexe. Lămurirea acestei proprietăţi ca şi a relaţiei ei cu alte proprietăţi fundamentale este determinantă pentru interpretarea structurii şi reactivităţii unei combinaţii complexe.

În cele ce urmează se va face o prezentare succintă a concepţiilor teoretice în domeniul chimiei combinaţiilor complexe, prezentare care va cuprinde:

teoria coordinaţiei a lui Werner;
teoria electrostatică precuantică;
teoria legăturii de valenţă;
teoria cîmpului cristalin (T.C.C.);
teoria cîmpului liganzilor (T.C.L.).

Aceste teorii, care au încercat să explice problemele de bază ale chimiei combinaţiilor complexe, ca formarea acestor combinaţii şi proprietăţile lor fundamentale, s-au dezvoltat în cadrul teoriilor generale ale interacţiunii chimice. Uneori însă, teoria combinaţiilor complexe a depăşit cadrul teoriei valenţei, în limitele căreia s-a dezvoltat. Astfel teoria coordinaţiei a lui Werner, depăşeşte teoria clasică a valenţei, pe care o completează cu noi premise, lărgind însăşi noţiunea de valenţă.

Capitolul 1

TEORIA COORDINAȚIEI A LUI WERNER

Acumularea unui material experimental bogat în domeniul chimiei combinațiilor complexe a condus la necesitatea interpretării acestor date. În acest scop au fost propuse diverse teorii, fiecare corespunzînd treptei de dezvoltare a chimiei, în etapa istorică dată.

Dintre acestea, în cele ce urmează, se va expune teoria coordinației a lui Werner, singura care a rezistat probei timpului și care a reușit să explice mulțumitor atît existența cît și unele proprietăți ale acestor combinații.

După ce formarea combinațiilor „simple" sau de ordinul întîi a fost interpretată pe baza teoriei clasice a valenței, adică, după ce capacitatea elementelor de a se combina între ele a fost caracterizată prin valență, s-a constatat că există un număr mare de combinații — combinațiile complexe sau de ordin superior — care nu se încadrau în limitele acestei teorii.

Toate încercările făcute în sensul unei îmbunătățiri a teoriei clasice a valenței, cu scopul de a include și aceste clase de combinații, au rămas fără rezultat.

S-a ajuns astfel la concluzia că această teorie este incapabilă să explice formarea unor combinații în care raportul de combinare între elemente, depășește valorile indicate de valențele lor.

Teoria care a reprezentat punctul de plecare în interpretarea și generalizarea bogatului material experimental pe care îl oferea chimia combinațiilor complexe a fost teoria coordinației (1893), ale cărei baze au fost puse prin lucrările de importanță covîrșitoare ale lui Alfred Werner.

Renunțînd la orice încercare de a include combinațiile complexe în limitele teoriei clasice a valenței, Werner a completat această teorie cu noi premise, îmbogățind însăși noțiunea de valență, prin noțiunea de valență secundară și introducînd reprezentări spațiale pentru aceste combinații.

În cele ce urmează se va arăta pe scurt care erau faptele experimentale care necesitau o explicație și cum a reușit Werner să le interpreteze.

Primul fapt care trebuia interpretat din punct de vedere teoretic era însăși existența combinațiilor complexe.

În al doilea rînd trebuia explicată diferența observată în reactivitatea ionilor de clor din amoniacații clorurilor metalice, ca, de exemplu, în seria: $CoCl_3 . 6NH_3$, $CoCl_3 . 5NH_3$, $CoCl_3 . 4NH_3$.

Al treilea fenomen care necesita o explicație era izomeria observată la unele combinații complexe.

Referitor la reactivitatea ionilor de clor din amoniacații clorurii de cobalt (III), s-a observat că din soluția proaspăt preparată a hexaamoniacatului acestei cloruri, azotatul de argint determină precipitarea imediată a tuturor ionilor de clor. Din soluția pentaamoniacatului azotatul de argint precipită imediat numai doi ioni de clor, în timp ce al treilea precipită încet, în timp, iar în cazul tetraamoniacatului doi ioni de clor precipită mai greu.

Aceste observații au condus la ideea că în combinația $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ toți ionii de clor sînt echivalenți, în timp ce în combinațiile $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ și $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ există două tipuri diferite de ioni de clor.

Aceasta înseamnă că între compoziția unei combinații complexe și funcția radicalilor acizi trebuie să existe o anumită corelație.

S-a constatat că multe alte sisteme prezintă o comportare asemănătoare. Astfel, de exemplu, soluția apoasă a combinației $4KCN \cdot Fe(CN)_2$ nu arată nici una din reacțiile caracteristice cianurilor simple.

Pe lîngă aceasta, pe baza rezultatelor experimentale referitoare la reacțiile chimice ale combinațiilor complexe, Werner a ajuns la ideea existenței unor unități structurale, care se transmit nealterate de-a lungul unei serii de transformări chimice.

Astfel, de exemplu, s-a constatat că la tratarea hexaamoniacatului clorurii de cobalt cu azotat de argint și apoi a soluției obținute după îndepărtarea clorurii de argint formate cu acid sulfuric, unitatea $Co(NH_3)_6^{3+}$ se transmite nealterată, comportîndu-se ca o grupare trivalent pozitivă.

De asemenea, pe lîngă combinația $4KCN \cdot Fe(CN)_2$, s-a izolat un număr mare de astfel de cianuri complexe, care se caracterizează prin prezența grupării $Fe(CN)_6^{4-}$, cu comportare de radical acid tetravalent.

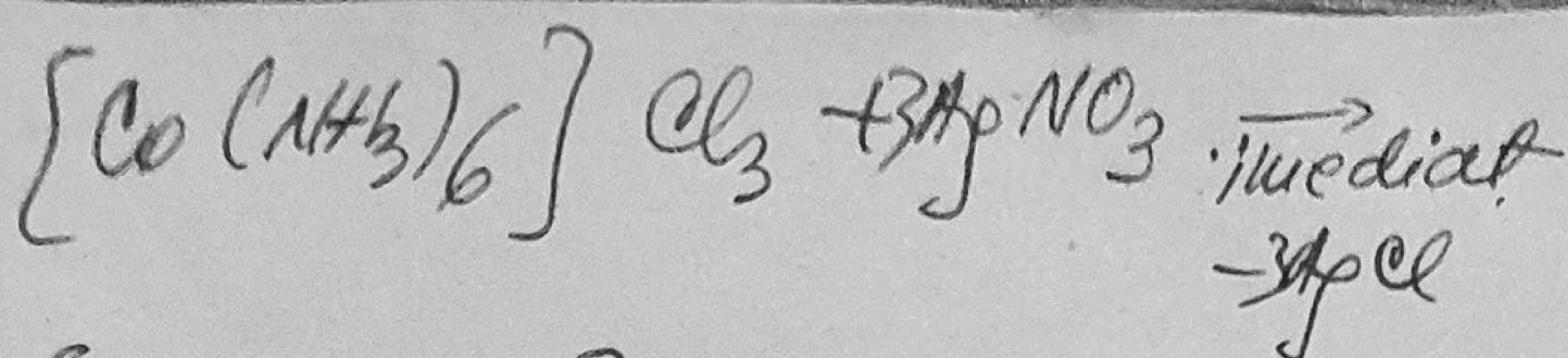
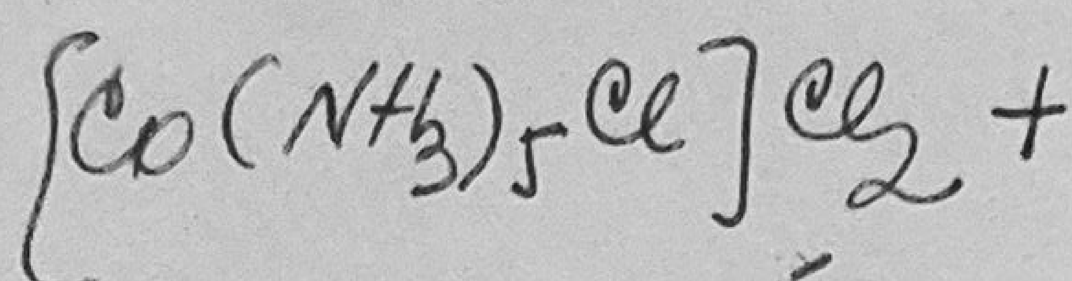
Recunoscînd existența unor astfel de unități structurale în combinațiile complexe, Werner renunță la punctul de vedere contemporan lui după care valența unui element chimic și numărul de legături pe care acesta poate să le formeze sînt unul și același lucru (de exemplu, cobaltul trivalent ar putea să formeze numai trei legături).

Pe de altă parte s-a observat că unele combinații complexe cu aceeași compoziție chimică există în două modificații diferite.

Exemple de astfel de combinații sînt formele violetă și verde ale combinației $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, modificațiile α și β ale combinației $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ etc.

Postulatul fundamental al teoriei coordinației pe baza căruia s-a explicat însăși existența combinațiilor complexe, este acela referitor la valența principală și secundară a elementelor.

Prin forțe de valență principală se înțeleg după Werner acele manifestări ale afinității chimice care conduc la formarea combinațiilor simple (combinații de ordinul întîi), iar prin forțe de valență secundară, acelea care conduc la formarea combinațiilor de ordin superior, adică la unirea reci-

procă a unor molecule care au o existență de sine stătătoare. Prin forțe de valență secundară se pot uni între ele molecule de amoniac cu molecule de săruri, molecule de apă cu molecule de săruri, sau molecule de diferite săruri pentru a forma amoniacați, hidrați sau săruri duble. În terminologia modernă, valența principală corespunde stării de oxidare a metalului central, iar valența secundară numărului lui de coordinație.

Un alt postulat al teoriei coordinației a lui Werner, de o importanță covîrșitoare pentru stereochimia acestor combinații, este acela al legăturilor de valență dirijate. Pornind de la presupunerea că legăturile de valență secundare sînt dirijate în spațiu, Werner a introdus în chimia anorganică reprezentările spațiale, ajungînd astfel, cu mult înainte de stabilirea metodelor de analiză roentgenografică la elaborarea unor modele spațiale pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație șase și patru.

Pe baza acestor postulate teoria coordinației a lui Werner a reușit să dea o interpretare teoretică mulțumitoare unora din problemele fundamentale ale acestor combinații.

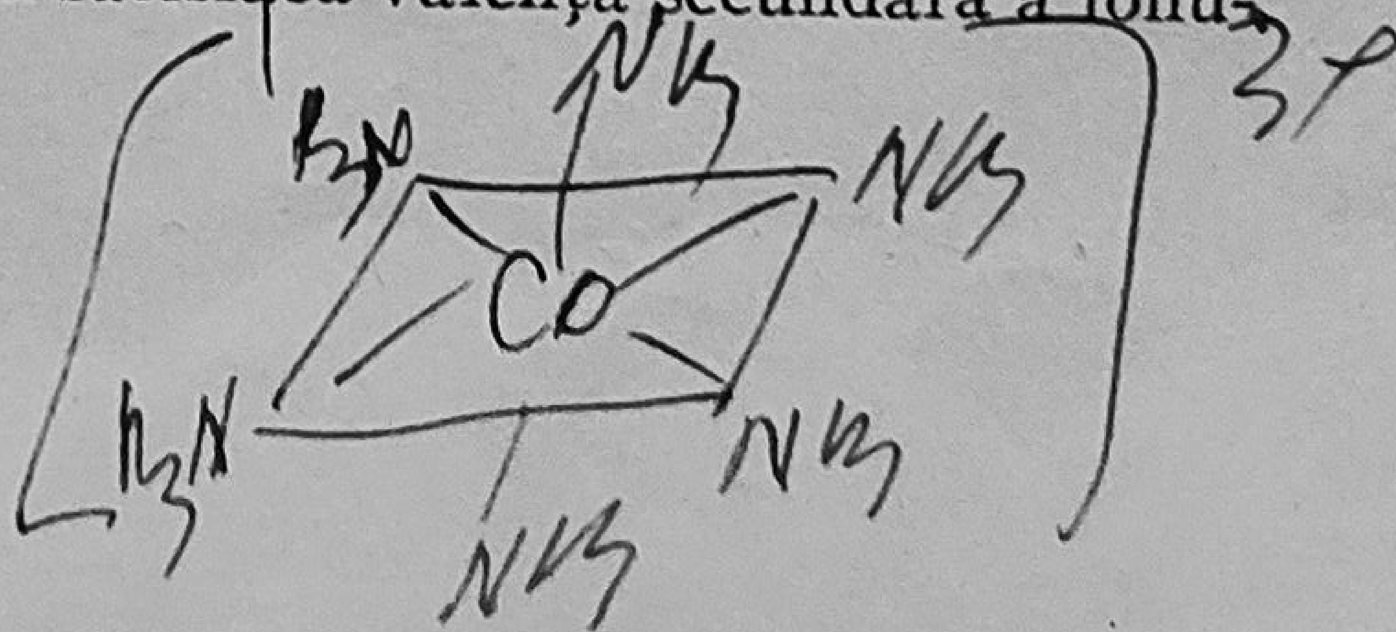
Înainte de Werner, combinațiile complexe erau formulate așa cum s-a indicat și mai sus prin simpla scriere a componenților unul lîngă altul, de exemplu $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$ etc. În ceea ce privește valența elementelor se admitea că în hexaamoniacatul clorurii de cobalt, $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ de exemplu cobaltul are valența trei, azotul de asemenea. Problema care era deosebit de dificil de explicat era aceea referitoare la mecanismul prin care molecule, cum sînt $CoCl_3$ și NH_3, ale căror elemente au valențe complet satisfăcute, se combină pentru a forma un compus așa de stabil cum este $CoCl_3 \cdot 6NH_3$.

Pe baza noțiunii de valență secundară introdusă de Werner, formarea combinației $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, s-a explicat prin saturarea reciprocă a valențelor secundare ale cobaltului din $CoCl_3$ cu acelea ale azotului din molecula de amoniac. În felul acesta, combinația indicată mai sus trebuie formulată ca $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, formulare care, spre deosebire de simpla scriere laolaltă a componenților, reflectă întru totul comportarea ei.

Valența principală, sau starea de oxidare a cobaltului în această combinație, este trei și este saturată de cei trei ioni de clor, iar valența secundară sau numărul lui de coordinație, adică numărul de molecule legate direct de ionul metalic central este șase.

Cu alte cuvinte, în hexaamoniacatul clorurii de cobalt, menționat mai sus, cele șase molecule de amoniac — liganzii — sînt legate de ionul metalic prin valență secundară. Deoarece numărul de coordinație caracteristic al cobaltului trivalent este șase, ionii de clor ai acestei combinații $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ nu pot funcționa ca liganzi și deaceea se găsesc mai departe de ionul metalic și sînt deci mai slab legați. Această formulare explică comportarea soluției apoase a combinației considerate atît din punct de vedere al conductibilității molare corespunzătoare existenței a patru ioni, cît și al posibilității de precipitare a tuturor ionilor de clor.

Deoarece în pentaamoniacatul clorurii de cobalt, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, există numai cinci molecule de amoniac, care să satisfacă valența secundară a ionu-



lui metalic central, un ion de clor trebuie să satisfacă atît o valenţă principală cît şi una secundară a acestuia.

Pe baza comportării ei, această combinaţie este formulată ca $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, ionul de clor situat în sfera de coordinare, fiind astfel mai greu precipitat din soluţie. În acelaşi mod, combinaţiei $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ i se atribuie formula $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. În acest caz, doi ioni de clor funcţionînd ca liganzi satisfac atît o valenţă principală cît şi una secundară, fiind astfel mai puternic legaţi de ionul metalic central.

Pe lîngă rezultatele reacţiilor chimice de tipul celor menţionate mai sus, Werner a folosit pentru formularea corectă a combinaţiilor complexe şi rezultatele unor măsurători de conductibilitate electrică.

Pe această cale s-a stabilit corelaţia care există între compoziţia unei combinaţii complexe şi tipul disocierii ionice a acesteia.

Datele astfel obţinute, care au avut o contribuţie importantă la fundamentarea teoriei coordinaţiei, au fost reprezentate în mod foarte sugestiv în diagrame propuse de Werner şi Miolati, pe ordonată fiind trecută valoarea conductibilităţii electrice molare, iar pe abscisă numărul de ioni în care disociază combinaţia respectivă. În figura de mai jos (fig. 1) este reprezentată diagrama construită pentru o serie de combinaţii complexe ale platinei tetravalente, obţinute prin substituirea progresivă a moleculelor de amoniac în ionul $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, cu ioni de clor.

După cum se vede din această diagramă, combinaţiile complexe pentru care teoria coordinaţiei prevede acelaşi tip de disociere ionică — deci acelaşi număr de ioni în soluţie — au aproximativ aceeaşi valoare a conductibilităţii electrice molare. De asemenea, aceste valori sînt foarte apropiate de acelea ale combinaţiilor simple, care în soluţie pun în libertate acelaşi număr de ioni.

În general, rezultatele obţinute pe această cale confirmă prevederile teoriei coordinaţiei. Există însă şi cazuri, în care numărul de ioni determinat experimental este mai mare decît cel prevăzut de teorie. Astfel, de exemplu, combinaţia $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2\,Cl]$ care conform teoriei ar trebui să fie un

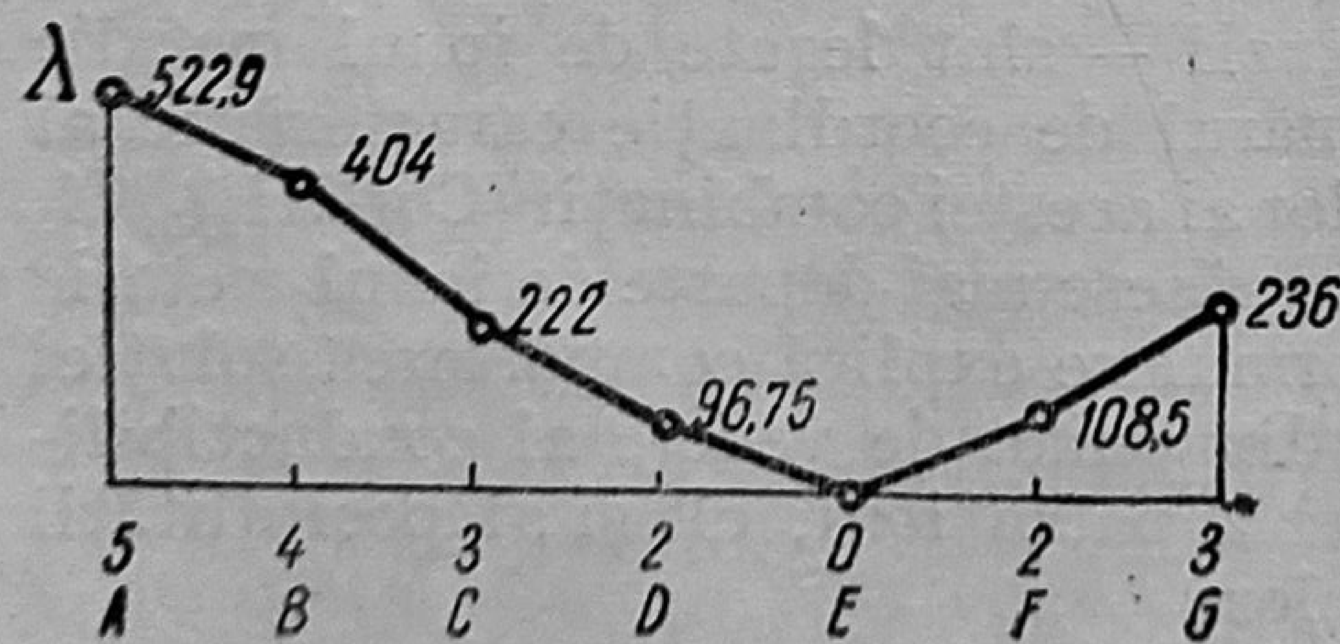
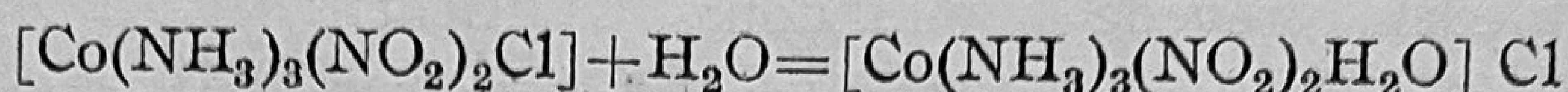


Fig. 1. Conductibilităţile molare ale unor combinaţii complexe de platin (IV):

A — $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
B — $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
C — $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$
D — $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
E — $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
F — $K[Pt(NH_3)Cl_5]$
G — $K_2[PtCl_6]$

neelectrolit, prezintă conductibilitatea corespunzătoare unui electrolit care disociază în doi ioni monovalenți. Werner a explicat această comportare presupunînd că are loc o reacție de substituție la care participă solventul:



$$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]+H_2O=[Co(NH_3)_3(NO_2)_2H_2O]\ Cl$$

Această interpretare este confirmată de faptul că în condițiile în care reacția de acvatizare este mult încetinită, de exemplu la 0°C, conductibilitatea este foarte scăzută.

Există și alte cazuri, în care abaterile conductibilității electrice molare de la valorile prevăzute de teorie, pot fi atribuite unor reacții secundare cu solventul, de tipul celei indicate mai sus.

Pentru combinațiile care nu conțin în sfera de coordinare liganzi ușor de înlocuit, Werner și Miolati au obținut rezultate concordante cu prevederile teoriei.

Pe baza rezultatelor obținute pe cale chimică, ca și prin măsurători de conductibilitate, Werner a stabilit formulele de coordinare ale combinațiilor complexe, indicînd, prin introducerea parantezelor mari, unitatea structurală care funcționează ca un complex.

Din cele de mai sus reiese că într-o combinație complexă se distinge o sferă de coordinare, care conține ionii sau moleculele legate direct de ionul metalic central, și sfera de ionizare, care conține ionii mai slab legați. Caracteristica unei combinații complexe este faptul că ea își menține într-o măsură mai mare sau mai mică, identitatea sferii de coordinare chiar în soluție. Ionii care se găsesc în afara sferei de coordinare sînt disociați în soluție apoasă și pot fi înlocuiți, în condițiile în care sfera de coordinare rămîne neschimbată.

Cel de-al doilea postulat important al teoriei coordinației a lui Werner constituie baza stereochimiei combinațiilor complexe. Teoria coordinației a reușit să explice în mod corect multe din particularitățile structurale ale acestor combinații, cu mult înainte de descoperirea analizei prin difracția razelor X, metodă aplicată astăzi pe scară mare pentru a obține date referitoare la structura spațială a substanțelor chimice.

Procedeul întrebuințat de Werner în acest scop s-a bazat pe compararea numărului de izomeri geometrici și optici, cunoscuți pentru o combinație dată, cu numărul izomerilor prevăzuți teoretic, pe baza modelelor folosite la reprezentarea structurii spațiale a combinației respective.

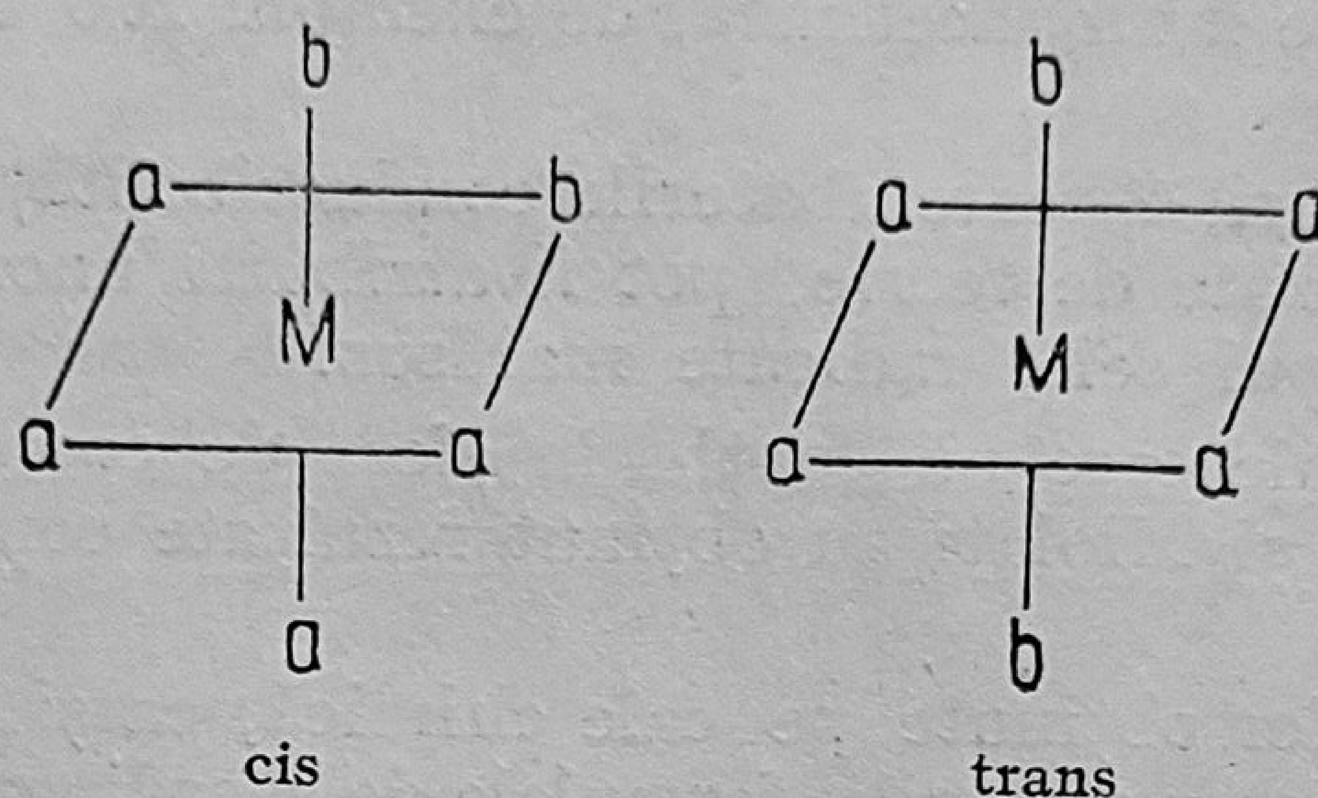
Pe această cale, Werner a demonstrat structura octaedrică a combinațiilor complexe hexacoordinate, ca și structura plan-pătrată a combinațiilor complexe tetracoordinate ale platinei bivalente.

Pentru reprezentarea spațială a combinațiilor complexe hexacoordinate se pot folosi trei modele, și anume: octaedric, prismatic și hexagonal.

Pornind de la constatarea că pentru combinațiile complexe de forma generală $[Ma_4b_2]$ sau $[Ma_3b_3]$ nu s-au putut obține mai mult de două modificații izomere, Werner atribuie combinațiilor complexe cu număr de coordinație șase o structură octaedrică.

Într-adevăr pentru combinațiile complexe de tipul $[Ma_4b_2]$ modelele prismatic și hexagonal prevăd trei modificații — corespunzătoare izomerilor *o*-, *m*- și *p* — ai derivaților disubstituiți ai benzenului — în timp ce modelul octaedric prevede numai două modificații.

După cum rezultă din reprezentarea schematică de mai jos, aceste modificații se deosebesc prin pozițiile relative ale ligandului b.



cis trans

Prevederile modelului octaedric au fost confirmate de datele experimentale. Primele exemple de izomerie cis trans, la combinațiile de forma generală $[Ma_4b_2]$, au fost descoperite independent de teoria coordinației. Astfel erau cunoscute două modificații ale combinațiilor cu compoziția $[Co\,en_2Cl_2]Cl$, respectiv $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, una de culoare verde (praseo-sarea) și alta de culoare violetă (violeo-sarea), ca și două modificații ale combinației $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$ (croceo- și flavo-săruri).

Faptul că nu se putea obține un al treilea izomer geometric, nu garanta însă că aceste combinații complexe nu ar putea avea una din celelalte două structuri posibile — plană sau prismă trigonală. Acest izomer putea fi mult mai puțin stabil, sau mai dificil de obținut. Demonstrînd proprietatea combinațiilor complexe de forma $[M(AA)_3]$ — unde AA reprezintă o moleculă de etilendiamină — de a fi optic active, Werner a stabilit că pentru aceste combinații structurile plană și prismă trigonală sînt excluse.

Structura octaedrică a combinațiilor complexe cu număr de coordinație șase a fost apoi confirmată printr-o serie de determinări fizice și în special prin analiza cu raze X, iar consecințele stereochimice ale acestui model, în domeniul izomeriei geometrice și optice, au fost confirmate experimental.

Raționamente analoge celor indicate mai sus sînt aplicabile și la rezolvarea structurii spațiale a combinațiilor complexe cu număr de coordinație patru.

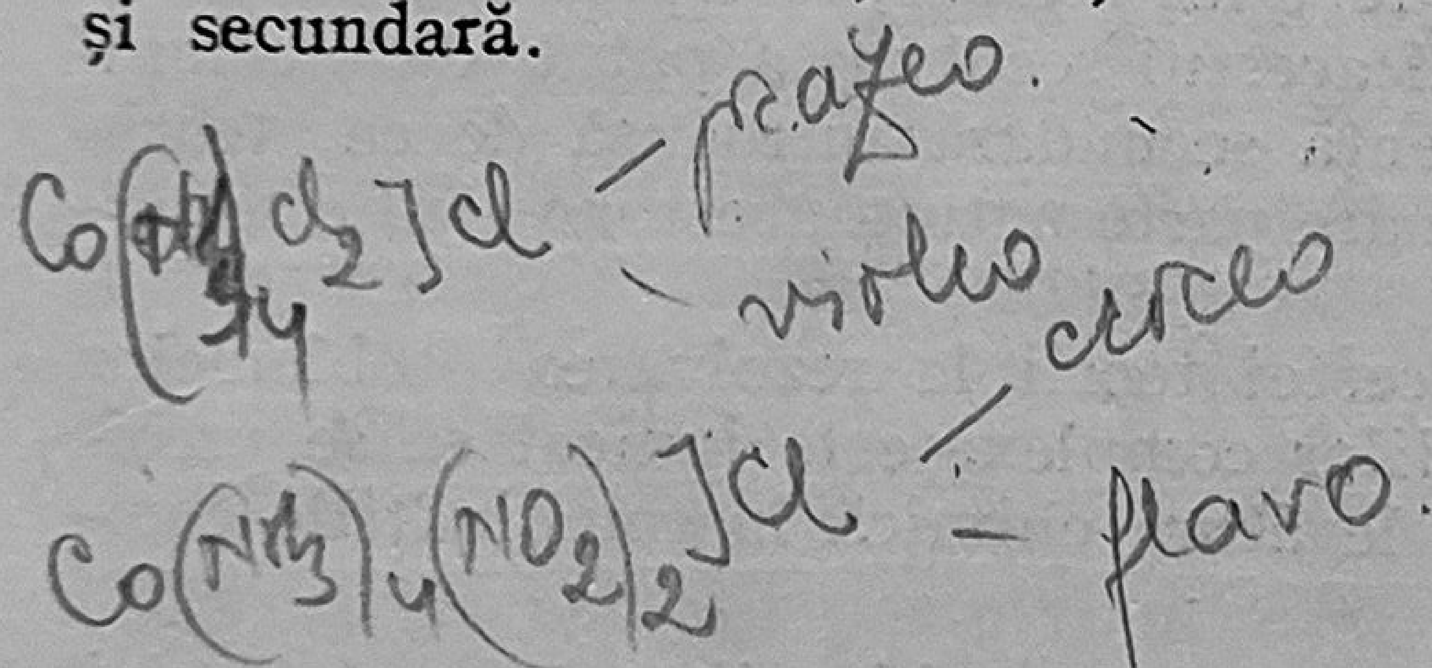
Încheind această succintă expunere a teoriei coordinației, este necesar să se sublinieze faptul că Werner a făcut o distincție formală între cele două tipuri de valență, fără să considere că între ele există o diferență principială profundă.

Datorită faptului că la apariția teoriei coordinației nu existau nici un fel de date referitoare la structura atomului și la natura afinității chimice, Werner nu a putut face o previziune mai concretă în acest sens. El nu a putut da o semnificație fizică reală noțiunii de valență secundară, de asemenea nu a putut explica multe din deosebirile existente între proprietă-

ţile chimice ale izomerilor geometrici, care decurg din relaţii geometrice şi din influenţa reciprocă între liganzi.

Nu numai că a făcut o distincţie formală între cele două tipuri de valenţă, dar Werner a adus chiar o serie de dovezi în sprijinul existenţei unei legături interne între valenţa principală şi cea secundară. Astfel s-a constatat că unele elemente exercită de preferinţă valenţa lor secundară faţă de aceleaşi elemente cu care formează produşi stabili şi caracteristici şi prin valenţă principală. De exemplu, metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase care formează combinaţii caracteristice cu oxigenul, manifestă tendinţa de a-şi satura valenţa secundară, formînd combinaţii cu liganzi conţinînd oxigen, şi anume: apă, alcool, eter, etc., în timp ce elementele care formează sulfuri stabile şi caracteristice, manifestă tendinţa de a forma produşi de adiţie cu molecule conţinînd sulf, în special tioeteri şi tioalcooli.

De asemenea, faptul că radicalii acizi, legaţi prin valenţă principală sau secundară în sfera de coordinare a unei combinaţii complexe, de exemplu cei şase ioni de clor din combinaţia $[PtCl_6]^{2-}$ sînt echivalenţi atît din punct de vedere al poziţiei lor relative faţă de ionul metalic central cît şi din punct de vedere al energiei de legătură, este o dovadă convingătoare împotriva unei diferenţe esenţiale în natura forţelor de valenţă principală şi secundară.



Capitolul **2**

REPREZENTĂRI BAZATE PE TEORIA ELECTRONICĂ A VALENȚEI

1. INTRODUCERE

Dacă teoria coordinației a lui Werner, corespunzător stadiului de dezvoltare a științei la începutul acestui secol nu a putut da o semnificație fizică reală noțiunii de valență secundară introdusă de ea, teoria electronică a valenței a lămurit în mare parte natura acestor valențe secundare.

Înainte de a arăta contribuția acestei teorii la rezolvarea problemelor fundamentale ale chimiei combinațiilor complexe este indicat să se precizeze modul în care poate fi tratată legătura chimică în combinațiile complexe în limitele acestei teorii.

Interpretarea legăturii chimice în aceste combinații, pe baza teoriei electronice a valenței — adică pe baza teoriei legăturii ionice și a teoriei legăturii covalente — înseamnă folosirea reprezentărilor care reduc această legătură fie la tipul covalent, fie la interacții electrostatice și de deformare. Aceasta nu constituie decît un mod de a rezolva o problemă foarte complicată prin raportarea ei la două reprezentări relativ mai simple. Într-adevăr pentru combinațiile complexe, ca de altfel și pentru combinațiile simple, legăturile pur ionice sau pur covalente constituie numai cazuri limită. Fiecare legătură chimică reală conține de fapt atît elemente de legătură ionică cît și elemente de legătură covalentă, în unele cazuri predominînd caracterul ionic, iar în altele caracterul covalent.

Dacă, așa cum se va arăta în cele ce urmează, tratarea legăturii chimice în combinațiile complexe pe baza teoriei legăturii ionice sau a teoriei legăturii covalente, nu este o problemă dificilă, determinarea contribuției fiecăruia din aceste două tipuri fundamentale de interacție, la legătura chimică într-o combinație complexă dată, este, în general, o problemă foarte complicată.

Din cele indicate mai sus, se ajunge la concluzia că tratarea relațiilor dintre structura combinațiilor complexe și proprietățile lor poate fi efectuată în

mod satisfăcător numai ținînd seama de ambele tipuri fundamentale de legătură chimică.

Acest lucru este pe deplin justificat, dacă se ține seama de faptul că tratarea cuantică a legăturii chimice, a arătat necesitatea de a ține seama în permanență de coexistența celor două tipuri de legătură — covalentă și ionică — chiar și în cazul moleculelor homonucleare. În cazul combinațiilor complexe acest lucru se impune cu atît mai mult cu cît, pe lîngă faptul că în aceste combinații legăturile sînt heteronucleare, ionii complecși se formează din ioni simpli sau din ioni și molecule polare, adică legătura covalent coordinativă apare în condițiile preexistenței unei interacțiuni electrostatice.

Aceasta însemnă că tratarea legăturii chimice în combinațiile complexe în limitele teoriei legăturii covalente duce în mod necesar la considerarea caracterului ei parțial ionic.

Pe de altă parte, dacă legătura chimică în combinațiile complexe este tratată în limitele teorii legăturii ionice, nu trebuie să se neglijeze faptul că ionii nu sînt sfere rigide, incompresibile, ci sînt supuși polarizării sub acțiunea cîmpului electric creat de ceilalți ioni, ceea ce are ca rezultat apariția dipolilor induși, și în consecință intensificarea atracției.

Se poate menționa faptul că, în general, rezultatele la care s-a ajuns folosind teoria legăturii covalente și luînd în considerare caracterul parțial ionic al legăturii sînt în principiu concordante celor obținute în cadrul teoriei legăturii ionice, ținînd seama de deformarea ionilor.

Se ajunge astfel la concluzia că în expresia forțelor de interacțiune a două sau mai multe particule trebuie să existe atît un termen heteropolar cît și un termen homeopolar. În cazurile apropiate de cele limită, unul dintre acești termeni poate fi neglijat, pentru cazurile intermediare însă trebuie să se țină seama de existența ambilor termeni.

Pentru a arăta în ce măsură teoria legăturii ionice și a legăturii covalente pot explica formarea combinațiilor complexe și unele din proprietățile lor, este necesar să se precizeze în primul rînd modul în care sînt interpretate noțiunile de valență principală și secundară, din punctul de vedere al acestor teorii.

Conform teoriei legăturii ionice, valența principală e determinată de numărul electronilor cedați sau primiți de un atom dat, în procesul de formare al ionilor. Datorită cîmpului electric pe care îl creează, ionii manifestă la rîndul lor afinitate chimică, astfel încît valența secundară apare ca rezultat al acțiunii acestor cîmpuri.

Conform teoriei legăturii covalente, valența principală este determinată de numărul electronilor folosiți de atomul respectiv pentru formarea perechilor de electroni de legătură. Valența secundară apare ca o consecință a completării orbitalelor libere ale ionului, generator de complex, cu perechi de electroni de la liganzi.

Din cele indicate mai sus se desprinde în mod deosebit de clar ideea, care este confirmată și de alte dovezi, că forțele de valență principală și secundară sînt de aceeași natură, independent de teoria covalentă sau ionică, în limi-

tele căreia se interpretează legătura chimică în combinațiile complexe.

Pe baza teoriei electronice a legăturii chimice s-au dezvoltat două modele pentru studiul combinațiilor complexe, și anume: „modelul electrostatic" și „modelul covalent".

În cele ce urmează se va arăta în ce măsură aceste modele au reușit să explice fenomenul însăși de formare a combinațiilor complexe, ca și o serie de particularități ale acestor combinații ca, de exemplu, numerele de coordinație și semnificația lor spațială. De asemenea vor fi menționate insuficiențele acestor modele în explicarea proprietăților fundamentale ale combinațiilor complexe, insuficiențe, care rezultă din caracterul lor necuantic. Teoriile clasice necuantice nu puteau descrie satisfăcător fenomene, pentru care efectele cuantice sînt importante.

2. TEORIA ELECTROSTATICĂ PRECUANTICĂ

Datorită faptului că teoria legăturii ionice a căpătat chiar de la început o tratare matematică satisfăcătoare, reprezentările electrostatice au fost mult timp preferate pentru explicarea problemelor legate de formarea combinațiilor complexe.

Pornind de la ideea unei interacțiuni electrostatice între ionul metalic central și liganzi, Kossel și apoi Magnus au abordat în lucrările lor asupra legăturii ionice și problema formării combinațiilor complexe.

Din condiția minimului energiei potențiale, calculată cu ajutorul metodelor clasice, Kossel a ajuns la concluzia că prin interacțiunea ionilor cu sarcini contrare, sistemele cele mai stabile nu sînt acelea în care un ion cu n sarcini pozitive coordinează n anioni monovalenți, așa cum era de așteptat pe baza teoriei clasice a valenței. Altfel spus, nu molecula neutră pare să fie sistemul cel mai stabil, ci ionii complecși care rezultă din această moleculă.

În felul acesta, Kossel a dat fenomenului de coordinare o bază energetică.

La baza calculelor lui Kossel au stat o serie de ipoteze simplificatoare. Astfel, el consideră ionii simpli ca sfere rigide nedeformabile, între care se exercită numai interacțiuni de tip coulombian; în configurația stabilă a sistemului considerat, ionii se ating sau sînt la distanța minimă. De asemenea, Kossel consideră că raza ionilor este cea pe care aceștia o au în cristale.

Variația energiei sistemului în urma procesului de coordinare este egală și de semn contrar cu travaliul forțelor de atracție și repulsie al ionilor, cînd aceștia se apropie de la o distanță infinită la poziția finală.

Pentru energia unui sistem format din mai mulți ioni, se ajunge în felul acesta la o expresie de forma:

$$E=\sum \frac{e^2}{d},$$

în care termenii negativi vor corespunde atracției, iar cei pozitivi respingerii. Cu alte cuvinte, pentru determinarea variației energiei sistemului, adică pentru determinarea energiei totale care se eliberează la formarea unui ion complex, trebuie să se ia în considerație pe de o parte forțele de atracție dintre ionul metalic central și fiecare ion negativ coordinat, iar pe de altă parte forțele de repulsie reciprocă dintre ionii negativi. Pentru a putea aprecia mărimea acestor forțe trebuie să se cunoască sarcina ionilor respectivi și distanțele dintre ei.

Pentru exemplificarea celor indicate mai sus se consideră un ion complex de forma generală $[MX_n]^{-(n-1)}$ în care un ion metalic monovalent coordinează n anioni, de asemenea monovalenți. Energia totală, care se eliberează la formarea unui astfel de ion, va fi o sumă, compusă din n termeni negativi, corespunzînd atracției dintre ionul metalic central și fiecare din cei n ioni negativi coordinați și $\frac{n(n-1)}{1\cdot 2}$, termeni pozitivi, corespunzînd repulsiei dintre ionii negativi, luați doi cîte doi.

Considerînd cazul $n=1$, care corespunde moleculei MX, și notînd cu r și r' razele celor doi ioni, care final se vor găsi la distanța $d=r+r'$, expresia energiei devine:

$$E=-\frac{e^2}{r+r'}$$

În acest caz nu există decît un termen atractiv. Pentru $n=2$, adică pentru un ion complex de forma $[MX_2]^-$, expresia energiei va conține doi termeni negativi, care rezultă din atracția între ionul metalic central și cei doi ioni negativi X^- coordinați și un termen pozitiv, care rezultă din repulsia mutuală între cei doi ioni negativi. Presupunînd că ionii negativi, care se resping reciproc, se află la distanța maximă posibilă, ionul complex va avea o configurație liniară, iar expresia energiei devine:

$$E=-\frac{2e^2}{r+r'}+\frac{e^2}{2(r+r')}=-1{,}5\frac{e^2}{r+r'}$$

Pentru cazul $n=3$, adică al unui ion de tipul $[MX_3]^{2-}$ se presupune din considerente de simetrie, că cei trei ioni negativi X^- sînt situați în vîrfurile unui triunghi echilateral, iar ionul metalic în centrul acestui triunghi. Pentru calcularea energiei trebuie apreciate în primul rînd distanțele dintre ioni, ceea ce se realizează pe baza unor relații geometrice simple. Astfel, distanța de la centrul triunghiului la fiecare vîrf — adică distanța dintre ionul metalic central și fiecare ligand — este $r+r'$, înălțimea triunghiului $3/2\,(r+r')$, iar latura triunghiului, adică distanța dintre centrele ionilor negativi este $\sqrt{3}\,(r+r')$. În acest caz, expresia energiei, care conține trei termeni negativi, corespunzători atracției și trei termeni pozitivi, corespunzători repulsiei, devine:

$$E=-3\frac{e^2}{r+r'}+3\frac{e^2}{\sqrt{3}(r+r')}=-1{,}268\frac{e^2}{r+r'}$$

Pentru $n=4$, adică pentru un ion complex de forma $[MX_4]^{3-}$ există două posibilități de aranjare a celor patru ioni X^-, în jurul ionului metalic central; una în care cei patru liganzi sînt situați în vîrfurile unui pătrat în al cărui centru se găsește ionul pozitiv și a doua în care ionii negativi se găsesc în vîrfurile unui tetraedru, cu ionul metalic în centru.

Considerînd primul caz, și ținînd seama de faptul că latura pătratului este $\sqrt{2}(r+r')$, iar diagonala $2(r+r')$ și că în expresia energiei intră patru termeni corespunzători atracției și șase repulsiei, se ajunge la următoarea expresie:

$$E=-4\frac{e^2}{r+r'}+4\frac{e^2}{\sqrt{2}(r+r')}+2\frac{e^2}{2(r+r')}=-0,172\frac{e^2}{r+r'}$$

Pe baza unor calcule analoge se determină, pentru cazul unei aranjări tetraedrice a celor patru liganzi în jurul ionului metalic central, o valoare a energiei de $-0,329\frac{e^2}{r+r'}$.

Pentru cazurile în care un ion metalic monovalent coordinează cinci sau șase ioni negativi, energia are valori pozitive.

Comparînd valorile energiilor de formare pentru seria de ioni complecși indicată mai sus, se constată că sistemul cel mai stabil este acela în care ionul central monovalent coordinează doi anioni monovalenți după care, în ordinea probabilității urmează ionul complex cu număr de coordinație trei. Ambele sisteme $[MX_2]^-$ și $[MX_3]^{2-}$ au o energie potențială mai mică decît aceea corespunzătoare moleculei MX.

Din cele indicate mai sus se ajunge în primul rînd la concluzia că procesul de formare a ionilor complecși, prin coordinarea anionilor X^- la molecula MX, este o consecință cu totul firească a legilor energeticii. În al doilea rînd, datorită predominării forțelor de repulsie, pentru ionii centrali monovalenți, numerele de coordinație mai mari decît trei sînt puțin probabile. Dacă totuși în unele cazuri pot fi obținute combinații complexe, în care un ion central monovalent să aibă numărul de coordinație șase, înseamnă că la formarea lor au luat parte pe lîngă forțele coulombiene și alte forțe, care n-au fost considerate în calculele de mai sus.

Pentru cazul mai general, în care un ion central de valență variabilă p coordinează un număr de asemenea variabil n de ioni negativi monovalenți, expresia energiei va conține n termeni negativi egali fiecare cu $-\frac{pe^2}{r+r'}$, și o sumă de $\frac{n(n-1)}{1\cdot 2}$ termeni pozitivi, care vor fi funcții de n și $(r+r')$, și anume:

$$E=-n\frac{pe^2}{r+r'}+e^2 f(n, (r+r'))$$

Dacă se notează: $f(n, (r+r'))=\frac{nS_n}{r+r'}$,

atunci $E=-\frac{ne^2}{r+r'}(p-S_n)=-\lambda\frac{e^2}{r+r'}$, unde $\lambda=n(p-S_n)$.

S_n este adesea numită „constanta de ecranare“ şi măsoară efectul exercitat de sarcinile negative care se resping, asupra energiei de formare a ionului complex.

Calculele efectuate, pe baza acestor relaţii, au condus la concluzia că pentru o anumită sarcină — respectiv valenţă — a ionului central, energia de formare creşte la început o dată cu creşterea numărului de coordinaţie, trece printr-un maxim şi apoi scade din cauza predominării forţelor de repulsie. Se constată, de asemenea că pentru un ion central cu sarcină dată există mai mulţi ioni complecşi a căror energie de formare depăşeşte valoarea corespunzătoare formării moleculei respective, ceea ce concordă de altfel cu datele experimentale. Într-adevăr pentru un ion central cu sarcină dată se cunosc, în general, combinaţii complexe cu numere de coordinaţie diferite, între care există anumite diferenţe în ceea ce priveşte stabilitatea.

Astfel, de exemplu, pentru ionii centrali monovalenţi, numărul de coordinaţie cel mai probabil este doi, dar se cunosc şi combinaţii cu număr de coordinaţie trei.

Pentru ionii centrali bivalenţi, numărul de coordinaţie cel mai probabil din punct de vedere energetic este patru, deşi datele experimentale, în deplină concordanţă de altfel cu prevederile teoriei dovedesc că există şi combinaţii cu număr de coordinaţie trei. Pentru ionii centrali trivalenţi, numărul de coordinaţie poate fi patru, cinci şi şase, iar în cazul ionilor tetravalenţi, numărul de coordinaţie caracteristic este şase.

Valorile calculate pentru numerele de coordinaţie ale ionilor metalici centrali de sarcini diferite sînt, în general, în bună concordanţă cu rezultatele experimentale.

Există însă şi unele abateri de la cerinţele teoriei, determinate în primul rînd de faptul că la efectuarea acestor calcule s-au făcut o serie de ipoteze simplificatoare.

Datorită acestui fapt, modelul electrostatic iniţial a trebuit completat, prin considerarea, aşa cum se va arăta în cele ce urmează, pe de o parte a dimensiunilor ionilor, iar pe de altă parte a interacţiunilor de polarizare între ionul metalic central şi liganzi.

Pe baza unor calcule de tipul celor indicate mai sus, s-a stabilit că pentru ionii tetravalenţi numărul de coordinaţie caracteristic este şase, ceea ce se şi constată în marea majoritate a cazurilor, ca, de exemplu, în combinaţiile complexe ale ionilor: Pt (IV), Pd (IV), Ir (IV), Ru (IV), Os (IV), Sn (IV) etc.

Există însă şi unele excepţii: astfel, de la siliciu se cunosc combinaţii conţinînd ionul complex $[SiF_6]^{2-}$, dar nu se cunosc ionii: $[SiCl_6]^{2-}$, $[SiBr_6]^{2-}$ şi $[SiJ_6]^{2-}$. O comportare asemănătoare s-a observat şi la alţi ioni metalici tetravalenţi.

Aceste abateri de la prevederilor teoriei, ar putea fi explicate în mare măsură, dacă se consideră mărimile razelor ionilor respectivi.

Condiţia pentru aplicarea calculelor electrostatice simple, indicate mai sus, este ca ionii X^- să se atingă atît între ei cît şi cu ionul metalic central. Satisfacerea acestei condiţii depinde, în general, de raportul valorilor razelor ionului central şi a ionului coordinat.

Cu alte cuvinte, pentru a fi posibilă formarea unei combinaţii complexe cu un anumit număr de coordinaţie, este necesar ca raportul dintre mărimea razei ionului central şi a ionului coordinat să aibă o anumită valoare. Dacă valoarea acestui raport este mai mare sau mai mică decît valoarea critică, configuraţia respectivă nu se mai poate realiza. În felul acesta apare în mod clar importanţa factorului steric, în determinarea numărului de coordinaţie al unei combinaţii complexe.

Pentru combinaţia $[SiF_6]^{2-}$ raportul $\frac{r_{Si^{4+}}}{r_{F^-}} = 0{,}30$, adică o valoare intermediară între valoarea caracteristică unei configuraţii tetraedrice (0,22) şi cea a unei configuraţii octaedrice (0,41).

Datorită acestui fapt, formarea combinaţiei $[SiF_6]^{2-}$ este însoţită de o anumită îndepărtare a ionilor de fluor de ionul siliciu. Deplasarea fiind însă relativ mică, energia necesară poate fi compensată de energia de polarizare a ionilor de fluor în cîmpul creat de ionul central.

Realizarea unei configuraţii octaedrice în sistemul siliciu-clor este mult mai dificilă, datorită faptul că raportul $\frac{r_{Si^{4+}}}{r_{u^-}} = 0{,}22$, adică tocmai valoarea caracteristică unei configuraţii tetraedrice. În acelaşi mod se explică faptul că siliciul nu manifestă numărul de coordinaţie caracteristic, şase, în combinaţiile analoge cu bromul şi iodul.

Calcule electrostatice analoge celor folosite pentru explicarea formării combinaţiilor complexe prin interacţiune ion-ion au fost aplicate de Magnus şi la formarea combinaţiilor de tipul amoniacaţilor şi hidraţilor adică în cazul unei interacţii de tip ion-dipol.

Pentru calcularea energiei de formare a unor asemenea combinaţii trebuie considerată pe de o parte interacţiunea ionului metalic central cu dipolii moleculelor coordinate, iar pe de altă parte respingerea reciprocă dintre dipoli. Ca şi în cazul interacţiunii ion-ion, dipolii sînt consideraţi rigizi, adică nu se modifică în cursul interacţiunii cu ionul metalic central.

Calculele astfel efectuate au arătat că teoria electrostatică dă principial posibilitatea de a aprecia stabilitatea relativă a combinaţiilor complexe, care se formează prin interacţiunea ionilor metalici cu molecule polare.

Insuficienţele teoriei Kossel-Magnus. Deşi teoria electrostatică dezvoltată de Kossel şi Magnus prezintă o serie de insuficienţe, dintre care unele au fost deja menţionate — insuficienţe care îşi au originea în premisele teoriei — totuşi în limitele acestei teorii s-au obţinut unele rezultate.

Astfel, teoria are marele merit de a fi prevăzut structura şi stabilitatea ionilor complecşi de diferite tipuri, reducînd această previziune la o simplă problemă de energetică clasică.

S-a stabilit că pentru combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie patru, configuraţia cea mai favorabilă este cea tetraedrică, iar pentru combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie şase cea octaedrică. S-au cal-

culat energiile de formare în stare gazoasă a unor ioni complecși, care s-au dovedit a fi în concordanță mulțumitoare cu datele experimentale.

Acestea sînt posibilitățile teoriei electrostatice precuantice. Pe baza acestei teorii nu ș-au putut explica proprietățile fundamentale fizice și chimice ale combinațiilor complexe.

3. REPREZENTĂRI BAZATE PE TEORIA POLARIZĂRII

Dintre lipsurile serioase ale calculelor efectuate pe baza modelului electrostatic trebuie menționate în primul rînd acelea generate de faptul că ionii și moleculele polare au fost considerate rigide, interacționînd conform legii lui Coulomb. Această teorie nu a ținut seama de modificările suferite de ioni și moleculele polare, în cîmpurile electrice create de alți ioni.

Nerecunoașterea acestor fapte a dus la critica tratării electrostatice. Din această cauză, modelul ionic original a fost completat prin introducerea corecției pentru efectele de deformare, polarizarea devenind astfel un factor important în acest model.

Aceasta înseamnă că la formarea unei combinații complexe, trebue să se țină seama de faptul că în cîmpul electric al ionului central, liganzii — ioni sau molecule polare — suferă o polarizare, care duce la apariția unui dipol suplimentar indus.

Calculul energiei de formare a ionilor complecși cu luarea în considerare a interacțiilor reciproce de polarizare metal-ligand este foarte complicat. Astfel de calcule pot fi efectuate numai într-un număr foarte limitat de cazuri și numai dacă se introduc o serie de ipoteze simplificatoare, care micșorează mult valoarea acestora.

Cu tot caracterul lor schematic, calculele bazate pe interacțiile de polarizare au permis explicarea unor fapte observate experimental, ca și prevederea de fapte noi.

Astfel pe baza modelului electrostatic, completat cu reprezentările de polarizare, s-a putut explica din punct de vedere calitativ diferența observată în comportarea ionilor care au aceeași sarcină și aproximativ aceeași rază, dar au structuri electronice diferite. Ionii elementelor din grupele secundare ale sistemului periodic, cu învelișuri exterioare de 18 electroni sau incomplete, deci cu proprietăți de polarizare foarte pronunțate sînt generatori de complecși caracteristici. Elementele din grupele principale ai căror ioni au un înveliș exterior de opt electroni, deci au acțiune polarizantă redusă, au o tendință mult mai mică de a forma combinații complexe.

Devine de asemenea explicabilă preferința cationilor pentru anumiți liganzi.

Pentru exemplificarea celor indicate mai sus se va discuta tendința ionilor metalici cu configurații electronice diferite de a coordina liganzi ca H_2O și NH_3, adică preferința acestora pentru formarea hidraților sau amoniacaților.

Atracția dintre un ion metalic central și o moleculă polară depinde de tăria cîmpului creat de ionul respectiv și de momentul electric total al moleculei coordinate. La rîndul lui, momentul total al acestei molecule este determinat de momentul ei permanent P și de momentul indus p, adică momentul total este egal cu $P+p$. Momentul indus într-o moleculă dată este determinat de tăria cîmpului electrostatic E, creat de ionul central și de polarizabilitatea α a moleculei, adică momentul total $=P+p=P+\alpha E$. Dacă se compară din acest punct de vedere cele două molecule considerate, se constată că momentul electric permanent al apei (1,84 D) este mai mare decît acela al amoniacului (1,48 D), iar pe de altă parte, deformabilitatea amoniacului este mult mai mare decît aceea a apei. Acest lucru explică de ce în condiții identice, dipolul indus în molecula de amoniac este mai mare decît cel indus în molecula de apă.

Din cele indicate mai sus reiese în mod clar faptul că în cazul unui ion central cu acțiune polarizantă mică — înveliș electronic de tip gaz rar — rolul principal în interacțiunea metal-ligand revine momentului permanent al moleculei coordinate. În cazul unui cation cu acțiune polarizantă mare (care posedă un înveliș electronic diferit de cel al gazului rar), rolul principal în această interacțiune îl au dipolii induși. Datorită acestui fapt, într-un cîmp puternic, momentul electric total al moleculei de amoniac ($P+\alpha E$) poate deveni mai mare decît momentul electric al moleculei de apă, în același cîmp.

Pe baza unui astfel de raționament simplu se ajunge la concluzia că ionii cu înveliș electronic de tip gaz rar vor coordina de preferință apa — adică vor forma hidrați stabili — deoarece în aceste cazuri contribuția dipolului indus e mică. Ionii centrali cu înveliș electronic exterior diferit de al gazului rar, care produc cîmpuri exterioare mai puternice (adică au o acțiune polarizantă mare) vor coordina de preferință amoniacul.

Aceste prevederi sînt confirmate de datele experimentale, care stabilesc că pentru ionii elementelor din grupele secundare ale sistemului periodic combinațiile caracteristice sînt amoniacații, respectiv aminele complexe, în timp ce pentru elementele din grupele principale, combinațiile stabile sînt de tipul hidraților.

Configurația electronică exterioară a ionului metalic central are o influență considerabilă nu numai asupra intensității cîmpului creat de acest ion, ci și asupra deformabilității lui proprii.

La rîndul ei, deformabilitatea cationului are o contribuție foarte mare la diferențierea elementelor din grupele principale și secundare ale sistemului periodic, din punct de vedere al capacității lor de a forma combinații complexe.

Ionii elementelor din grupele principale ale sistemului periodic cu opt electroni exteriori sînt greu deformabili, în timp ce ionii elementelor din grupele secundare cu înveliș exterior de 18 electroni sau incomplet sînt mult mai ușor deformabili. Cu creșterea sarcinii, deformabilitatea ionilor elementelor din grupele secundare scade. Datorită acestui fapt, cea mai mare diferență în deformabilitate se constată între ionii elementelor din grupa I

principală și secundară. Cu creșterea sarcinii ionilor, diferența între deformabilitatea ionilor din grupa principală și secundară a aceleiași grupe a sistemului periodic scade, ajungînd să fie minimă la ionii elementelor din cele două subgrupe ale grupei a IV-a.

În același mod variază și diferența între capacitățile de a forma combinații complexe, ale elementelor din cele două subgrupe ale aceleiași grupe. Cea mai mare diferență din acest punct de vedere se constată la elementele grupei I, principală și secundară. Cu creșterea sarcinii, diferența în capacitatea elementelor, din cele două subgrupe, de a forma combinații complexe, scade ajungînd să fie minimă la ionii tetravalenți ai elementelor din grupa a IV-a, principală și secundară care se aseamănă foarte mult din punct de vedere al proprietății lor de a forma combinații complexe.

4. REPREZENTĂRI BAZATE PE TEORIA LEGĂTURII COVALENTE

Alt mod de a explica mecanismul de formare al combinațiilor complexe în limitele teoriei electronice a valenței constă în folosirea reprezentărilor bazate pe teoria legăturii covalente.

Datorită faptului că la început sensul fizic al legăturii covalente a fost prea puțin înțeles, aplicarea reprezentărilor bazate pe acestă teorie la rezolvarea problemelor ridicate de combinațiile complexe a avut un caracter formal.

După ce s-a stabilit însă caracterul dublu al particulelor elementare — de particulă și undă — s-a constatat că este posibil să se descrie interacțiunea electronilor pe cale ondulatorie. Acest lucru a permis explicarea teoretică a legăturii covalente și înțelegerea apariției unor interacțiuni cu totul noi între particule, interacțiuni pe care fizica clasică nu le lua în considerare.

Lewis a arătat că ipoteza unei legături homeopolare, realizată prin intermediul unei perechi de electroni, poate fi folosită și la explicarea mecanismului de formare al combinațiilor complexe.

Cîțiva ani mai tîrziu, Sidgwick dă o interpretare electronică structurii combinațiilor complexe. Spre deosebire de schema fundamentală a formării legăturii homeopolare, în care fiecare component participă cu cîte un electron la perechea de legătură, ideea principală în această tratare este că în legătura metal-ligand, perechea de electroni este cedată numai de unul dintre participanți. Aceasta este o legătură covalent-coordinativă. Astfel, de exemplu, azotul moleculei de amoniac sau al grupei amino din molecula de etilendiamină este cel care în interacțiunea metal-ligand cedează perechea de electroni neparticipanți, funcționînd astfel ca atom donor.

Din acest punct de vedere, formarea combinațiilor complexe a fost explicată prin tendința ionului metalic central, de a realiza o configurație electronică stabilă, de tipul gazului rar.

Sidgwick postulează astfel că ionul metalic central va coordina atîția liganzi, încît să realizeze în jurul lui un număr de electroni egal cu cel al gazului rar cel mai apropiat. Acest număr reprezintă numărul atomic efectiv al ionului considerat. De exemplu, numărul atomic efectiv al cobaltului în combinația $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se calculează în modul următor:

Co	număr atomic	27 (27 electroni)
Co(III)		$27-3=24$ electroni
$6(:NH_3)$	$2\times6=12$ electroni,	

adică numărul atomic efectiv al cobaltului este: $24+12=36$ electroni.

Pentru multe combinații complexe, numerele atomice efective determinate în acest mod sînt egale cu numerele atomice ale unor gaze rare. Există însă și o serie de excepții care au făcut ca încercarea de generalizare a acestei scheme să rămînă fără rezultat. Astfel, de exemplu, numărul atomic efectiv al cromului trivalent în combinațiile complexe hexacoordinate este 33, iar numerele atomice efective ale ionilor Ni(II), Pd(II), Pt(II) și Au(III) în combinațiile lor tetracoordinate sînt: 34, 52, 84, respectiv 84.

Din cele indicate mai sus reiese că această regulă a numărului atomic efectiv permite tratarea pur formală a unui număr de combinații complexe — în special a combinațiilor de tipul carbonililor și a derivaților lor. Ea este însă insuficientă pentru explicarea deosebirilor existente în proprietățile fizice și chimice ale acestor combinații. Din această cauză, regula amintită n-a cunoscut o răspîndire prea mare. Ea are însă meritul de a fi subliniat existența unor elemente cu caracter covalent, în legătura metal-ligand.

Capitolul 3

TEORIILE CUANTICE ALE LEGĂTURII COORDINATIVE

1. INTRODUCERE

Etapa imediat următoare în dezvoltarea teoriei legăturii chimice în general şi a legăturii chimice în combinaţiile complexe în special a fost aplicarea mecanicii cuantice, la rezolvarea acestei probleme. Datorită acestui fapt, teoria modernă a combinaţiilor complexe este o teorie electronică cuantică. Este o teorie electronică, deoarece proprietăţile fundamentale ale acestor combinaţii sînt determinate de structura electronică a sistemelor respective, este în acelaşi timp o teorie cuantică, datorită faptului că stările electronilor în sistemele atomice pot fi descrise corect numai cu ajutorul mecanicii cuantice.

Pentru tratarea teoretică a legăturii chimice în combinaţiile complexe şi pentru explicarea proprietăţilor lor fundamentale, au fost folosite trei metode principale, şi anume:

— Metoda legăturii de valenţă (a lui Pauling).
— Teoria cîmpului cristalin (T.C.C.) (a lui Bethe).
— Teoria orbitalelor moleculare (T.O.M.) (a lui Mulliken).

Este important de menţionat faptul că ipotezele care stau la baza acestor metode de calcul, au caracter contradictoriu, şi anume în teoria cîmpului cristalin, combinaţia complexă este considerată ionică, în timp ce în teoria orbitalelor moleculare şi a legăturii de valenţă, combinaţia complexă este considerată covalentă.

Cu toate acestea, cele trei metode care tratează aceeaşi problemă din puncte de vedere diferite, nu sînt complet opuse una alteia, dimpotrivă ele se completează într-o oarecare măsură una pe alta, conducînd adesea la rezultate asemănătoare, aşa cum a arătat studiul comparativ al lui Van Vleck.

Această corespondenţă între rezultate a permis elaborarea unui model unitar pentru tratarea teoretică a legăturii chimice în combinaţii complexe, denumit teoria cîmpului liganzilor (T.C.L.), care reprezintă de fapt o combinare, „o hibridizare", a ideilor lui Bethe şi Van Vleck, cu acelea ale lui Mulliken. Datorită acestui fapt, T.C.L. se dovedeşte instrumentul cel mai indicat pentru cercetarea combinaţiilor complexe.

Deşi, cele trei teorii folosesc modele fizice diferite ca bază de calcul a interacţiei ionului central cu liganzii, o caracteristică comună acestora este faptul că toate folosesc proprietăţile de simetrie ale sistemelor considerate.

Pentru discutarea metodelor folosite în tratarea teoretică a combinaţiilor complexe este necesar să se precizeze unele particularităţi ale orbitalelor atomice neperturbate — aşa cum acestea s-ar găsi în atomul (sau ionul) gazos liber, în absenţa liganzilor, — ca şi unele probleme referitoare la termenii energetici care pot să rezulte dintr-o configuraţie dată oarecare şi la proprietăţile de simetrie ale acestora. Datorită acestui fapt, în cele ce urmează se vor trata în mod schematic unele din aceste probleme, după care vor fi prezentate propriu-zis metodele.

Deoarece, în fiecare din metodele teoretice de calcul folosite în chimia combinaţiilor complexe, punctul de plecare îl constituie în mod necesar orbitalele atomice, neperturbate, în cele ce urmează vor fi caracterizate pe scurt aceste orbitale. În figura 2 sînt reprezentate schematic orbitalele atomice *s*, *p* şi *d*, care participă în mod obişnuit la formarea legăturilor chimice şi care vor fi, în special, folosite în discuţiile care urmează. Formele orbitalelor indică regiunea din spaţiu care conţine aproape toată sarcina electrică, semnele plus şi minus referindu-se la semnul matematic al funcţiei de undă Φ, care descrie orbitala considerată.

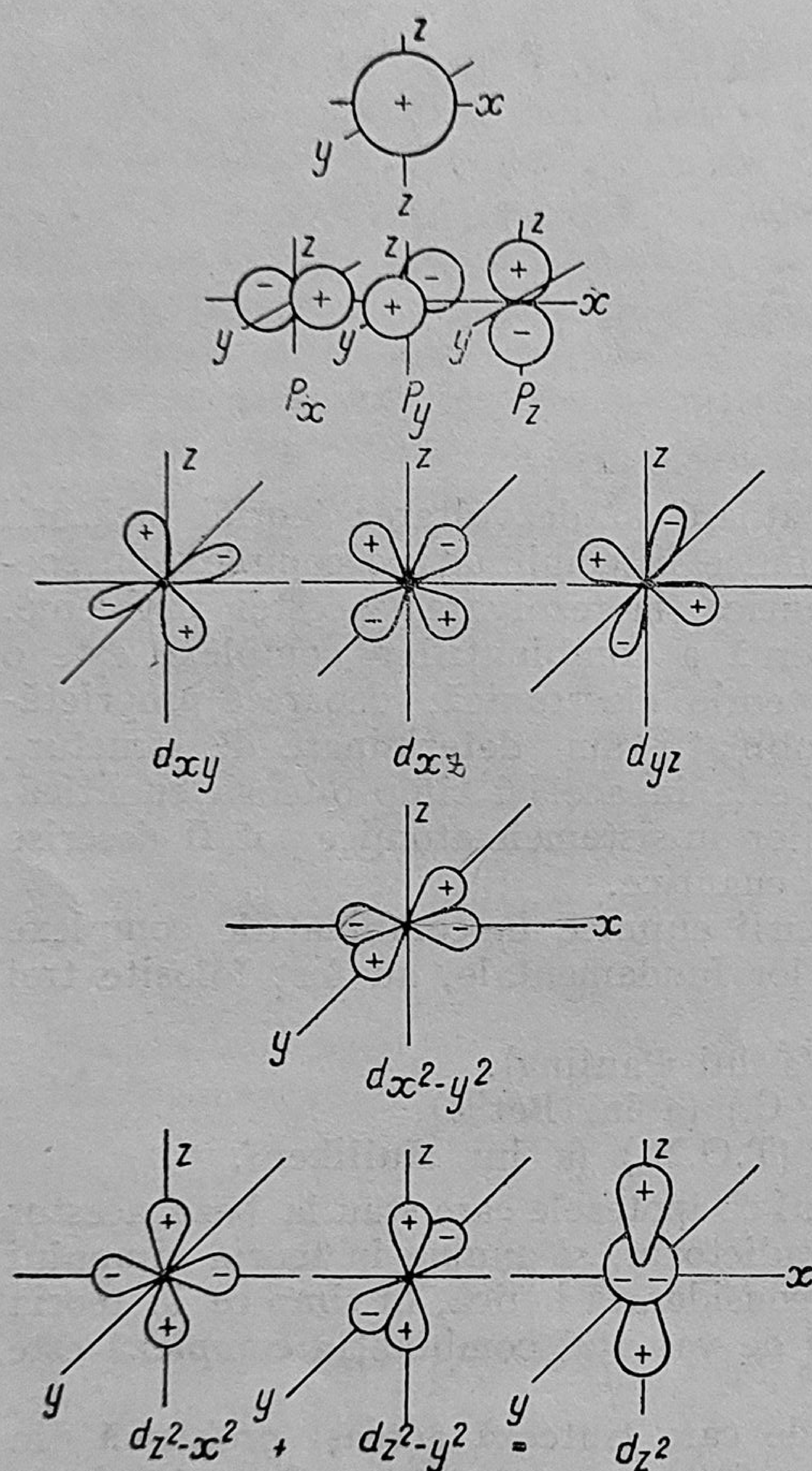


Fig. 2. Orbitalele atomice *s*, *p*, *d*.

Fiecare din aceste orbitale — s, p, d — se caracterizează printr-o energie și un anumit grad de degenerare.

După cum se știe orbitalele s sînt nedegenerate, densitatea unui electron s fiind distribuită sferic în jurul nucleului. Cu alte cuvinte pentru orbitala s, variația funcției de undă cu distanța de la nucleu, este independentă de direcție. Există trei orbitale p, independente, care au aceeași energie; densitatea electronică fiind distribuită după direcțiile celor trei axe carteziene. În cazul orbitalelor d, situația este ceva mai complicată. Se știe că orbitalele d sînt de cinci ori degenerate, ceea ce înseamnă că există cinci orbitale d diferite, toate de aceeași energie. În cazul acestor orbitale, densitatea electronică este distribuită în spațiu după cele trei axe carteziene și după toate bisectoarele unghiurilor formate de axe.

Dificultatea în reprezentarea acestor orbitale constă în alegerea a cinci funcții care să fie independente și care să aibă aceeași formă. Trei din orbitalele d, și anume d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} sînt situate în planurile xy, xz și yz. Cei patru lobi ai acestor orbitale, care alternează ca semn — plus și minus — sînt orientați între cele două axe, făcînd un unghi de 45° cu acestea.

Alte trei orbitale d sînt cele reprezentate ca $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$ și $d_{y^2-z^2}$, ai căror lobi sînt orientați de-a lungul axelor. Din aceste trei orbitale echivalente numai două sînt independente. Din această cauză se folosesc de obicei orbitala $d_{x^2-y^2}$ și orbitala d_{z^2}, care poate fi descrisă ca o combinare liniară a orbitalelor $d_{x^2-z^2}$ și $d_{y^2-z^2}$. Această orbitală are o formă diferită de a celorlalte orbitale d, anume lobi pozitivi mari orientați de-a lungul axei z și lobi negativi mai mici, de-a lungul axelor x și y. Aceștia din urmă formează de fapt o zonă negativă asemănătoare unui inel împrejurul axei z, aproape de planul xy.

În general se poate folosi oricare din aceste perechi de orbitale, dar de obicei se iau orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}.

Din cele de mai sus reiese importanța funcțiilor de undă atomice în aprecierea distribuției densității electronice într-o orbitală dată; pătratul funcției de undă, fiind o măsură a acestei densități.

După cum se va arăta în cele ce urmează însă, factorul care determină modul în care orbitalele se pot combina între ele, este simetria funcțiilor de undă. Acesta este unul din motivele pentru care funcțiile de undă orbitale joacă un rol așa de important în chimia teoretică.

a. STRUCTURA ELCTRONICĂ A IONILOR LIBERI

Problema nivelelor de energie ale unui ion liber sau perturbat este una din problemele importante ale metodelor teoretice care urmează să fie discutate. Cunoașterea acestor nivele de energie este de asemenea necesară pentru înțelegerea și interpretarea proprietăților fundamentale ale acestor combinații.

Datorită acestui fapt în cele ce urmează se va arăta în mod calitativ calea urmată în determinarea nivelelor energetice finale. În acest scop se va considera în primul rînd ionul liber, adică un ion care nu e supus nici unui cîmp de perturbare.

Pentru determinarea acestor nivele de energie, trebuie luate în considerare diferitele forțe care acționează într-un ion, sau atom polielectronic, în ordinea mărimii lor, și anume:

— forțele cîmpului central (electrostatice),
— forțele de repulsie interelectronică (electrostatice),
— forțele de cuplare spin-orbită (magnetice).

Forțele cîmpului central, de tip coulombian, care determină atracția electronilor de către nucleul pozitiv, sînt mult mai puternice decît celelalte, ceea ce este de altfel necesar pentru a asigura stabilitatea atomului.

Nivelele energetice obținute în limitele acestei interacțiuni sînt cele care se însemnă de obicei prin $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, ..., nl_i etc., în conformitate cu valoarea numărului cuantic principal n și a numărului cuantic al momentului unghiular orbital l. Electronii sînt indicați prin literele s, p, d, f, în conformitate cu valorile lui $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Schema finală obținută prin repartizarea electronilor pe orbitalele monoelectronice — conform principiului lui Pauli și principiului de construire a configurațiilor polielectronice, în ordinea creșterii energiei nivelelor respective — este numită configurația atomului. Astfel configurația atomului de carbon în starea de energie cea mai joasă este $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$.

Atomul de hidrogen și ionii asemănători hidrogenului se încadrează în cazul menționat mai sus, adică pot fi considerați ca sisteme pentru care nivelele de energie sînt determinate de forțele cîmpului central. Ionii hidrogenoizi intră în aceeași categorie datorită faptului că nivelele închise sînt simetric sferice și singurul efect pe care îl au asupra celorlalți electroni este de a micșora atracția exercitată de nucleu asupra acestora.

Pentru a discuta cazul atomilor cu mai mulți electroni se vor considera în cele ce urmează, atomi sau ioni, pentru care cei mai mulți electroni se găsesc în nivele închise, iar restul, în același nivel parțial ocupat.

Într-o primă aproximație, fiecărui electron dintr-un nivel parțial ocupat i se poate atribui grupul de numere cuantice monoelectronice n, l, m și s. Cu toate acestea, între acești electroni există întotdeauna interacțiuni destul de puternice, ceea ce face puțin indicată această aproximație.

Datorită acestui fapt, pentru a obține nivelele atomice finale, ale unor astfel de sisteme, trebuie luate în considerare, pe lîngă forțele cîmpului central și forțele de repulsie interelectronică ca și forțele de cuplare spin-orbită.

Astfel, de exemplu, dacă se consideră elementele din prima serie tranzițională, configurația lor electronică poate fi reprezentată prin [A] d^n, în care [A] reprezintă configurația electronică a argonului. Dacă nu ar exista repulsia între electroni, repartiția celor n electroni în orbitalele d, pentru a obține starea cu energia cea mai joasă ar fi o problemă simplă (toate orbitalele d au apriori aceeași energie).

Din cauza acestei repulsii însă anumite aranjamente ale electronilor pot fi preferate față de altele. Considerarea repulsiei interelectronice și a cuplării spin-orbită conduce la două scheme pentru determinarea nivelelor atomice finale în astfel de sisteme.

Dacă forțele de repulsie interelectronică sînt mult mai mari decît forțele de cuplare spin-orbită, nivelele finale obținute sînt descrise ca aparținînd schemei de cuplare Russell-Saunders, sau L-S, iar dacă raportul acestor forțe este invers, ceea ce se întîmplă pentru atomii grei ($Z \gtrsim 30$, Z fiind numărul atomic), nivelele finale aparțin schemei j-j.

b. CUPLAREA RUSSELL-SAUNDERS

Între electronii care se găsesc în același nivel parțial ocupat, se exercită, după cum s-a amintit, interacțiuni destul de puternice. În general, natura acestor interacțiuni nu poate fi descrisă ușor, dar comportarea atomilor reali se apropie mult de o stare de limită, numită schema de cuplare Russell-Saunders, sau L-S. Această schemă se aplică foarte bine elementele mai ușoare (anume acelora cu $Z \leqslant 30$).

Pentru determinarea nivelelor de energie ale sistemelor polielectronice, de tipul celor indicate mai sus, se stabilește în primul rînd configurația atomului respectiv — adică schema lui monoelectronică — după care trebuie să se calculeze efectul repulsiei interelectronice. De fapt este vorba de acțiunea combinată a repulsiilor mutuale între electronii din nivelul considerat și a principiului de excluziune al lui Pauli. Datorită acestor perturbații, nivelele de energie corespunzătoare unui înveliș electronic parțial ocupat, degenerate, se scindează în grupe de nivele de energie, numite „termeni“, în general, ei înșiși degenerați.

În schema de cuplare Russell-Saunders, nivelele de energie ale atomului sînt caracterizate prin numerele cuantice L și S, care reprezintă momentul unghiular orbital total, respectiv momentul unghiular de spin total.

În ceea ce privește notația, dacă literele mici sînt folosite pentru numerele cuantice ale electronilor individuali, literele mari sînt folosite pentru a indica numerele cuantice caracteristice configurației în întregime, semnificația simbolurilor rămînînd însă exact aceeași.

Astfel, pentru un ion care are un singur electron, în nivelul parțial ocupat, L este firește egal cu l, momentul orbital al unui singur electron. Pentru un ion, care are mai mulți electroni în nivelul parțial ocupat, L este dat de $L = l_1 + l_2 + \cdots + l_n$, adică $L = \sum_i l_i$. Același lucru este valabil și pentru S.

Degenerarea orbitală este $2L+1$, adică există $2L+1$ direcții, în care poate fi orientat L într-un cîmp magnetic, iar degenerarea sau multiplicitatea de spin este dată de $r = 2S+1$.

Fiecare termen este reprezentat simbolic prin cele două numere cuantice menționate L și S, sistemul folosit fiind ${}^{r}L$, unde r și L au semnificația indicată mai sus. Valoarea lui L se reprezintă printr-o literă mare, anume:

$L=$	0	1	2	3	4	5	6
Simbolul termenului	S	P	D	F	G	H	J

Astfel, de exemplu, un termen pentru care $S=1\cdot 1/2$ $L=3$ se reprezintă simbolic ${}^{4}F$. Degenerarea totală a unui termen este $(2L+1)(2S+1)$, care reprezintă produsul degenerărilor momentului unghiular orbital și de spin.

Pentru a arăta modul în care cuplarea după o schemă Russell-Saunders conduce la scindarea unei configurații d^n date în termeni, se consideră în cele ce urmează cazul configurației d^2, adică al unui atom sau ion, care în afara nivelelor complet ocupate, are doi electroni. Pentru fiecare electron $l=2$ și $s=1/2$. Dacă l_1 se referă la un electron și l_2 la celălalt, posibilitățile de combinare ale acestor vectori pentru a da sume întregi sînt indicate în figura de mai jos (fig. 3). Din această schemă rezultă că pentru L sînt posibile valorile 0, 1, 2, 3, 4 și prin urmare termenii care rezultă din configurația d^2 considerată pot fi reprezentați ca S, P, D, F și G. Combinarea, în același mod, a vectorilor s conduce pentru S la valorile 1 și 0. Dacă nu ar exista restricțiile impuse de principiul lui Pauli, orice valoare a lui L ar putea fi combinată cu orice valoare a lui S, ceea ce ar conduce la 10 termeni, și anume:

$$ {}^{1}S \quad {}^{1}P \quad {}^{1}D \quad {}^{1}F \quad {}^{1}G $$
$$ {}^{3}S \quad {}^{3}P \quad {}^{3}D \quad {}^{3}F \quad {}^{3}G $$

Din cauza restricțiilor impuse de acest principiu însă într-un sistem polielectronic nu sînt posibile toate combinațiile lui L și S. Luarea în considerare a principiului lui Pauli limitează numărul acestor termeni la:

$$ {}^{1}S \quad {}^{3}P \quad {}^{1}D \quad {}^{3}F \quad {}^{1}G $$

În tabela de mai jos sînt indicați termenii care rezultă din diferite configurații d^n, în schema de cuplare Russell-Saunders.

Tabela 1

Termenii care rezultă din configurațiile d^n

Configurație	Termeni
d^1	${}^{2}(D)$
d^2	${}^{1}(S, D, G)$ ${}^{3}(P, F)$
d^3	${}^{2}(D)$ ${}^{2}(P, D, F, G, H)$ ${}^{4}(P, F)$
d^4	${}^{1}(S, D, G)$ ${}^{3}(P, F)$ ${}^{1}(S, D, F, G, I)$ ${}^{3}(P, D, F, G, H)$ ${}^{5}(D)$
d^5	${}^{2}(D)$ ${}^{2}(P, D, F, G, H)$ ${}^{4}(P, F)$ ${}^{2}(S, D, F, G, I)$ ${}^{4}(D, G)$ ${}^{6}(S)$
d^6	aceeași ca d^4
d^7	aceeași ca d^3
d^8	aceeași ca d^2
d^9	aceeași ca d^1
d^{10}	${}^{1}(S)$

Schema de cuplare Russell-Saunders se aplică destul de bine la ionii elementelor din prima și a doua serie tranzițională. Pentru elementele celei de-a treia serii tranziționale însă această schemă nu mai este o aproximație foarte bună, deși poate servi ca punct de plecare în diverse calcule.

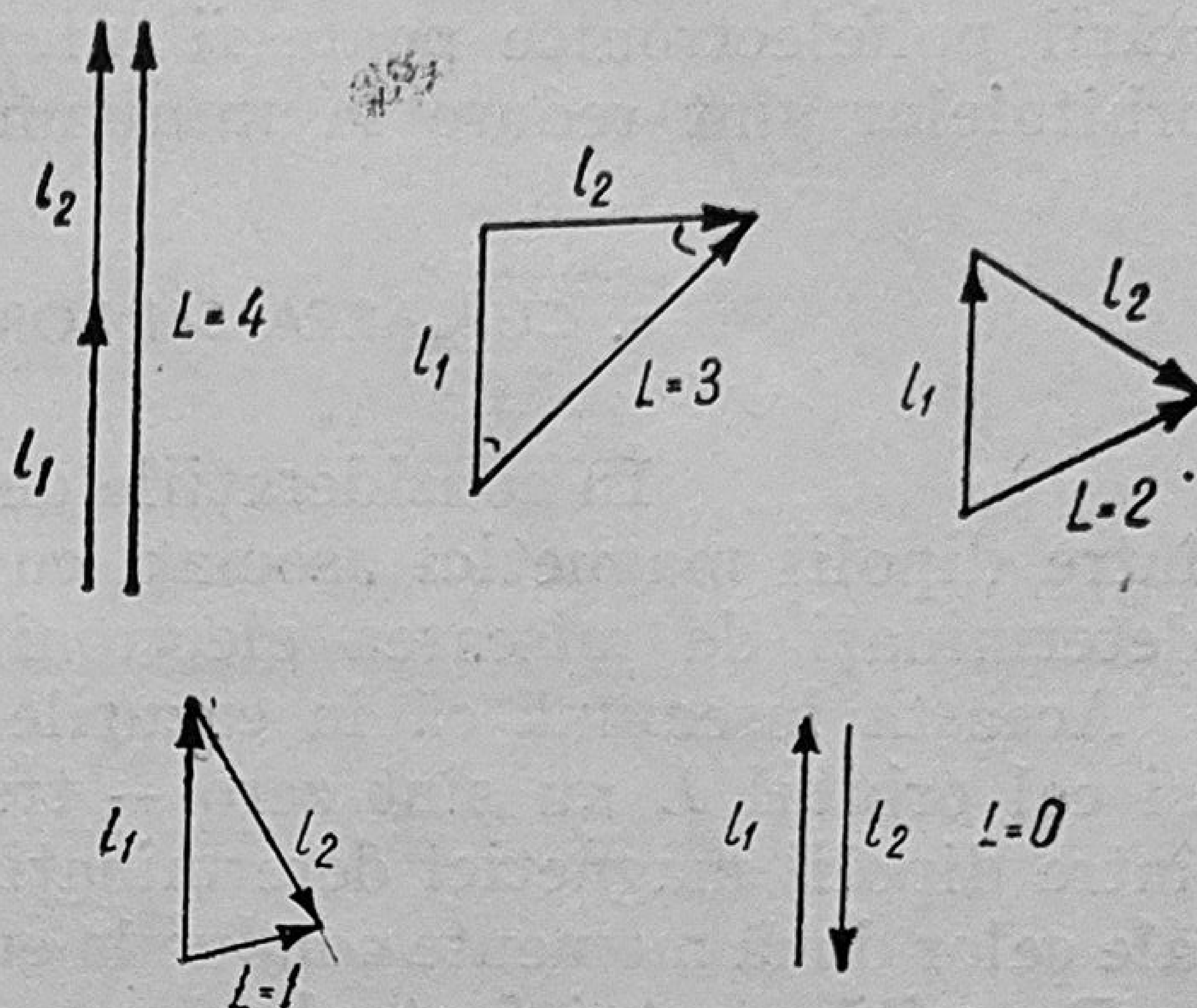


Fig. 3. Combinarea vectorilor l_1 și l_2.

Regula lui Hund. Pentru aplicații cantitative este necesar să se cunoască nu numai natura termenilor care rezultă dintr-o configurație dată, ci și energiile lor relative. Pentru un număr mare de ioni, aceste energii sînt cunoscute din determinări experimentale. Termenul fundamental, adică termenul cel mai jos din punct de vedere energetic, al unui ion dat poate fi stabilit relativ ușor, pe baza regulilor lui Hund, care pot fi formulate în modul următor:

1. Termenul fundamental corespunde celui mai mare număr de electroni impari, adică celei mai mari multiplicități de spin $(2S+1)$.

2. Dintre termenii cu cea mai mare multiplicitate de spin, cel mai jos este acela care are cea mai mare valoare a lui L.

Pe baza acestor reguli se poate ușor stabili termenul fundamental pentru diferite configurații. În tabela de mai jos sînt indicați termenii fundamentali pentru configurațiile d^n. După cum se poate prevedea, pentru un nivel complet ocupat $M_L=L=0$, iar $M_S=S=0$, astfel încît termenul fundamental al unei astfel de configurații este un termen nedegenerat ^1S.

Tabela 2

Termenii fundamentali pentru configurațiile d^n

Nr. de electroni d	Termen fundamental	M_L	M_S
1	$^2D_{1^1/_2}$	2	1/2
2	$^3F_2$	3	1
3	$^4F_{1^1/_2}$	3	1 1/2
4	$^5D_0$	2	2
5	$^6S_{2^1/_2}$	0	2 1/2
6	$^5D_4$	2	2
7	$^4F_{4^1/_2}$	3	1 1/2
8	$^3F_4$	3	1
9	$^2D_{2^1/_2}$	2	1/2

Regula lui Hund este o consecință a principiului lui Pauli și a interacțiunilor electrostatice între electroni. Deoarece orice ocupare dublă a unei

orbitale conduce la repulsii electrostatice electron-electron mari, energia stării polielectronice poate fi micşorată dacă astfel de ocupări duble ale orbitalelor sînt reduse la minimum.

c. CUPLAREA SPIN-ORBITĂ

În consideraţiile de pînă acum a fost neglijată interacţiunea între dipolii magnetici asociaţi cu spinul electronilor şi dipolii magnetici determinaţi de mişcarea electronilor în orbitalele lor.

Aceasta înseamnă că în cazurile în care momentul unghiular de spin S şi cel orbital L nu sînt zero — trebuie să se ţină seama de interacţiunea între dipolii magnetici determinaţi de aceştia, deoarece orientările relative ale celor două momente conduc la energii diferite pentru sistemul considerat.

Datorită acestui fapt, după considerarea repulsiilor interelectronice şi a principiului de excluziune în modul indicat mai sus, perturbarea care trebuie să fie considerată este interacţiunea celor doi dipoli magnetici. Aceasta reprezintă de altfel etapa următoare în calcularea nivelelor energetice ale atomului.

Interacţiunea care urmează să fie considerată, numită în mod obişnuit cuplarea spin-orbită are ca efect ridicarea degenerării termenilor. Această cuplare determină scindarea termenilor în stări, fiecare stare fiind caracterizată prin numărul cuantic intern J, care este o măsură a momentului unghiular total (spin+orbită).

În cazul unui singur electron, momentul unghiular total j este vectorul sumă a lui l şi s. În acest caz există numai două posibilităţi, şi anume $j=l+s=l+1/2$ şi $j=l-s=l-1/2$. În cazul mult mai general al unei configuraţii polielectronice, momentul unghiular total, J, poate lua toate valorile $L+S$, $L+S-1$, $L+S-2...L-S$, adică în total $2S+1$ valori diferite. Deoarece pentru fiecare valoare dată a lui J există $(2J+1)$ valori ale lui M_J fiecare stare este de $(2J+1)$ ori degenerată. Pentru cazurile în care nivelul parţial ocupat conţine mai puţin de jumătate din numărul total de electroni, adică pentru configuraţiile de la d^1 la d^5, starea cea mai joasă este caracterizată prin $J_{min}=L-S$. În cazurile în care, nivelul conţine mai mult de jumătate din numărul total de electroni, starea cea mai joasă este caracterizată prin $J_{max}=L+S$.

Totalitatea stărilor care rezultă din acelaşi termen, adică a stărilor care au acelaşi L şi S, dar diferă prin valoarea lui J, constituie un multiplet, şi fiecare valoare a lui J, asociată cu o valoare L dată, constituie o componentă a multipletului. Stările cu aceeaşi valoare a lui L şi S, dar cu valori J diferite au, în general, energii puţin diferite între ele. Dacă aceste diferenţe sînt importante, la simbolul termenului se adaugă, sub formă de indice, valoarea lui J, adică termenul se reprezintă ca ${}^{2S+1}L_J$. De exemplu, termenii ${}^3P$ şi ${}^4F$ devin:

$${}^3P \quad J=2, 1, 0 \quad {}^3P_2 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_0$$
$${}^4F \quad J=4^1/_2, 3^1/_2, 2^1/_2, 1^1/_2 \quad {}^4F_{9/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4F_{5/2}, {}^4F_{3/2}$$

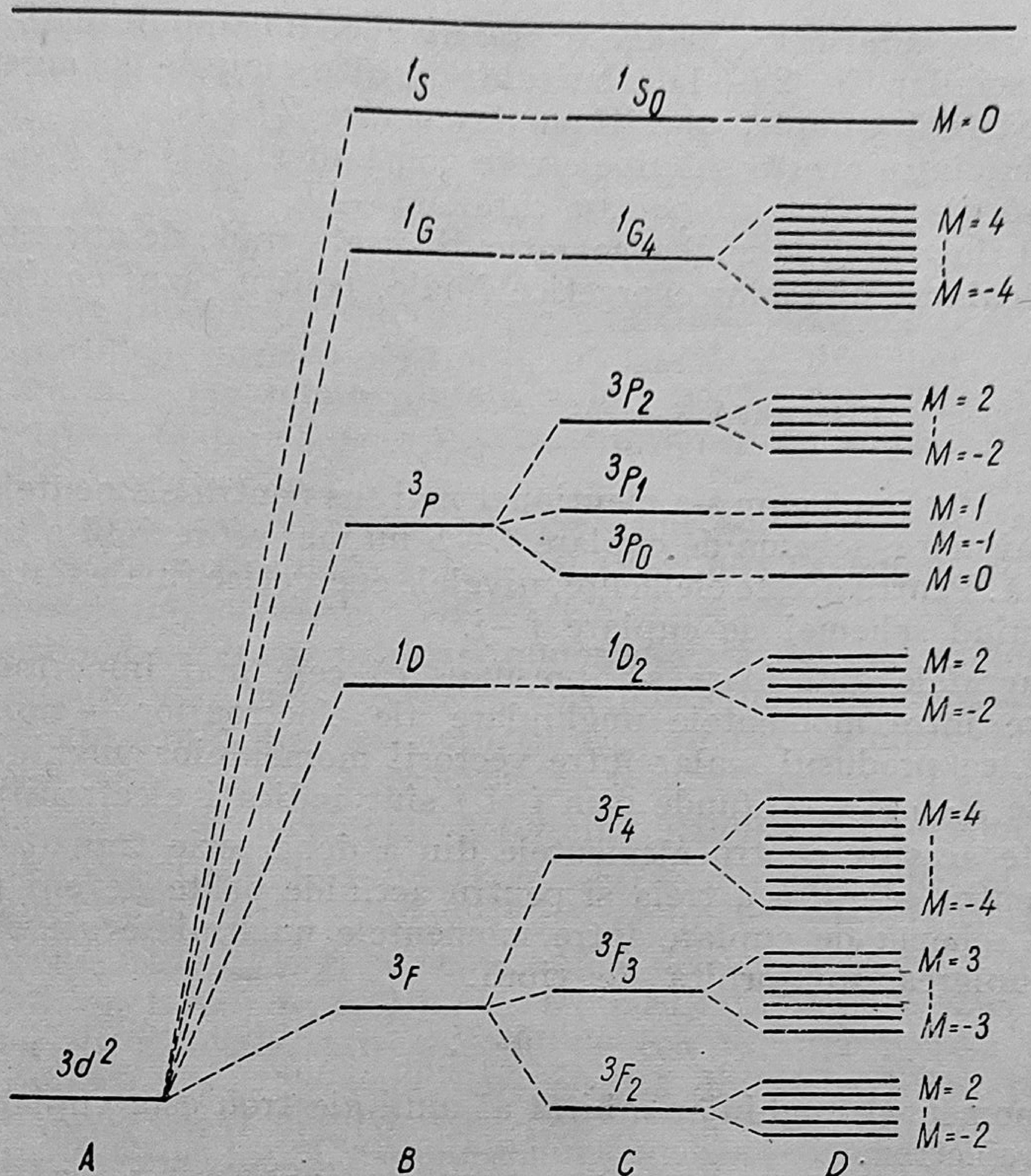


Fig. 4. Diagrama nivelelor de energie pentru configurația $(3d)^2$

A		B		C		D
Termenii ionului liber	+	Efectul repulsiei interelectronice	+	Efectul interacției spin-orbită	+	Efectul cîmpului magnetic

Iar termenii care rezultă din configurația d^2 pot fi acum scriși după cum urmează:

$$^1S_0\,,\ ^3P_{0,1,2},\ ^1D_2\,,\ ^3F_{2,3,4},\ ^1G_4$$

Energiile prin care sînt ridicate degenerările termenilor sînt proporționale cu produsul scalar al vectorilor momentului unghiular de spin și orbital, coeficientul de proporționalitate fiind o constantă λ. Datorită faptului că interacțiunile spin-orbită sînt relativ slabe, ele sînt descrise de teorie ca termeni de perturbație, prin adăugarea potențialului de perturbare λLS la hamiltonianul sistemului respectiv.

Aceasta înseamnă că diferențele de energie între nivelele multiplet, adică scindările datorită cuplării spin-orbită sînt mici în comparație cu acelea între nivelele care au valori L și /sau S diferite.

La aplicarea unui cîmp magnetic, un nivel cu un anumit număr cuantic J dat este scindat în $2J+1$ subnivele, cu alte cuvinte în aceste condiţii este îndepărtată complet şi ultima degenerare $2J+1$.

Intervalul între aceste subnivele este constant şi egal cu $g\mu_B H$. Cel mai jos pare să fie subnivelul pentru care $M=-J$.

Figura 4 ilustrează în mod schematic diversele grade de aproximaţie folosite în calcularea nivelelor energetice finale, pentru cazul configuraţiei d^2.

d. CUPLAREA $j—j$

După cum s-a menţionat mai sus pentru elementele cu număr atomic mai mare, schema de cuplare $L—S$ nu mai reprezintă o aproximaţie foarte bună. Pentru aceste elemente, nivelele energetice finale sînt considerate ca aparţinînd schemei de cuplare $j—j$.

În paragrafele anterioare s-a presupus că cele mai importante scheme de cuplare între momentele unghiulare ale electronilor — cuplarea fiind exprimată ca produsul scalar între vectorii momentelor unghiulare — sînt de tipurile $l_i \cdot l_j$ şi $s_i \cdot s_j$ (unde prin i şi j sînt indicaţi electronii).

Cu toate acestea pentru elementele din a doua serie tranziţională şi în special pentru cele din a treia şi pentru actinide poate deveni importantă o a treia schemă de cuplare între momentele unghiulare ale electronilor, anume cuplarea spin-orbită de tipul:

$$l_i \cdot s_i,$$

în care momentul unghiular orbital al unui electron este cuplat cu spinul aceluiaşi electron.

Cînd ultima schemă de cuplare este caracteristica dominantă a unui sistem, se spune că acesta aparţine schemei de cuplare j-j. Spre deosebire de aceasta, schema Russell-Saunders presupune o cuplare l_i-l_j şi s_i-s_j mai puternică decît cuplarea l_i-s_i. De fapt o cuplare j-j pură este un caz foarte rar; la elementele mai grele se pot întîlni însă scheme de cuplare intermediare între Russell-Saunders şi j-j.

e. SCINDAREA TERMENILOR ÎNTR-O ÎNCONJURARE CHIMICĂ

După ce s-a arătat care sînt aproximaţiile folosite în determinarea nivelelor atomice finale, într-un atom sau ion, etapa următoare, deosebit de importantă pentru studiul combinaţiilor complexe, este aprecierea efectului vecinătăţii chimice, în cazul unei combinaţii complexe a liganzilor, asupra termenilor energetici ai ionului metalic.

Deşi această problemă va fi discutată în mod sistematic în capitolul „Teoria cîmpului cristalin", în cele ce urmează se vor face numai cîteva consideraţii cu totul generale referitoare la scindarea termenilor într-o înconjurare chimică dată. Acest lucru permite introducerea unor noţiuni funda-

mentale, folosite în mod curent atît în teoria cîmpului cristalin cît și în teoria mult mai generală a cîmpului liganzilor.

Pe baza teoriei grupurilor se poate arăta că un singur electron, în învelișul incomplet al unui ion metalic situat la centrul unui octaedru de liganzi, se poate găsi în două stări. În una din acestea, electronul poate avea una din funcțiile de undă: $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}, sau o funcție de undă care este o combinare liniară a acestora; acesta este un electron e_g. În cea de-a doua stare, electronul poate avea una din funcțiile de undă d_{xy}, d_{yz} și d_{xz}, sau o anumită combinare liniară a lor; acesta este un electron t_{2g}. Teoria grupurilor arată că cele două orbitale e_g au aceeași energie, de asemenea orbitalele t_{2g}.

În ionii perturbați cubic, cele două nivele energetice t_{2g} și e_g au același rol, pe care orbitalele simple $s, p, d, \ldots$ îl au în atomii izolați și de aceea pot fi considerate ca orbitale atomice distorsionate.

[Literele mici sînt folosite pentru a reprezenta stările unui singur electron în cîmpuri de diferite simetrii (ceea ce corespunde cu reprezentarea stărilor lui în atomul liber, prin literele mici s, p, d, f) iar literele mari sînt folosite pentru a reprezenta stările sistemului în totalitate].

Repulsiile interelectronice, care determină scindarea diverselor configurații d^n ale ionului liber, în termeni, operează în același mod și în configurațiile distorsionate cubic (configurații de cîmp puternic). În fiecare grupă de orbitale octaedrice t_{2g} și e_g se poate aplica o schemă de cuplare Russell-Saunders. Nomenclatura termenilor astfel rezultați, care se face pe baza proprietăților de simetrie, este diferită de cea folosită pentru indicarea termenilor ionului liber. Termenii care rezultă dintr-o configurație cubică (octaedrică, tetraedrică) aparțin tipurilor A, E și T. Aceste simboluri indică următoarele degenerări orbitale: A-simplă, E-dublă și T-triplă.

În tabela de mai jos sînt indicați termenii care pot rezulta, într-un cîmp de simetrie octaedrică, din cele mai simple configurații $t_{2g}^x e_g^y$:

Tabela 3

Termenii care rezultă din unele configurații $t_{2g}^x e_g^y$ într-un cîmp octaedric

Configurația ionului liber	Configurația în cîmp octaedric puternic	Termenii
d^1, d^9	e_g^1	^2E_g
	t_{2g}^1	$^2T_{2g}$
d^2, d^8	e_g^2	$^3A_{2g}+{}^1A_{1g}+{}^1E_g$
	$t_{2g}^1 e_g^1$	$^3T_{1g}+{}^3T_{2g}+{}^1T_{1g}+{}^1T_{2g}$
	t_{2g}^2	$^3T_{1g}+{}^1A_{1g}+{}^1E_g+{}^1T_{2g}$

Din tabela 3 se vede că termenii care rezultă din configurațiile considerate sînt caracterizați prin indicele g. Pe lîngă aceștia, într-un cîmp de simetrie octaedrică pot să apară și termeni caracterizați prin indicele u.

Folosirea acestor indici este justificată de următoarele considerente. În cazurile în care cîmpul care produce scindarea termenilor nu are centru de

simetrie, indicii g și u nu au nici o semnificație și deci nu se folosesc. Aceasta este situația pentru termenii, care rezultă dintr-o configurație oarecare, într-un cîmp de simetrie tetraedrică. În cazurile în care cîmpul are un centru de simetrie, folosirea indicilor g sau u la simbolul termenilor este determinată de natura funcțiilor de undă monoelectronice, din care au rezultat aceștia. Astfel, toate orbitalele atomice pentru care numărul cuantic l este par (s, d, g...), fiind centrosimetrice față de inversiune, au caracter g, în timp ce orbitalele atomice pentru care l este impar (p, f, h...), fiind antisimetrice față de inversiuni, au caracter u.

Pe de altă parte, datorită faptului că vecinătatea chimică a unui ion nu interacționează direct cu spinul electronilor, toate stările care rezultă prin scindarea unui termen dat, păstrează aceeași multiplicitate de spin, ca și termenul inițial.

Natura termenului fundamental, pentru diferite configurații în cîmp octaedric puternic, poate fi determinată în mod simplu, în felul următor.

Pentru configurația t_{2g}^1 (d^1) — neglijînd spinul — sînt posibile trei moduri diferite de aranjare a electronului, în grupul celor trei orbitale t_{2g}. Datorită acestui fapt, pentru o astfel de configurație, termenul fundamental are degenerarea orbitală trei și trebuie să fie deci de tipul T (de fapt acest termen este $^2T_{2g}$).

Pentru cei doi electroni ai configurației t_{2g}^2 (d^2) există de asemenea trei posibilități de aranjare în acest grup de orbitale, datorită faptului că acest caz este comparabil cu acela al unui „gol" în configurația t_{2g}^3. Aceasta înseamnă că și în acest caz termenul fundamental va fi un termen T (în realitate $^3T_{1g}$). Menținînd multiplicitatea de spin maximă în configurația t_{2g}^3 (d^3), există numai o posibilitate de aranjare a celor trei electroni în orbitalele t_{2g}, astfel încît termenul fundamental trebuie să fie un termen A — în realitate acesta este un termen $^4A_{2g}$. Considerînd configurația $t_{2g}^6 e_g$ (d^7) și neglijînd spinul, se constată că există două posibilități de aranjare a electronului e_g. Deoarece, pe de altă parte, există numai o posibilitate de aranjare pentru cei șase electroni t_{2g}, termenul fundamental pentru această configurație va fi de tipul E (în realitate ^2E_g).

Pentru a ușura înțelegerea scindării termenilor ionului central, în cîmpuri de diferite simetrii, este indicat să se menționeze că rezultatele, obținute pentru electronii individuali din diferite orbitale, se aplică și termenilor care rezultă din diferite configurații.

Acest lucru trebuie înțeles în sensul că scindarea termenilor urmează în mod calitativ același model ca și orbitalele monoelectronice caracterizate prin același simbol, anume s-S, p-P, d-D, f-F etc. Astfel o orbitală s nu poate fi scindată, datorită faptului că este nedegenerată. Într-un cîmp de simetrie octaedrică aceasta devine a_{1g}, iar într-un cîmp tetraedric a_1.

Grupa de orbitale p, echivalente din punct de vedere al orientării către cei șase liganzi ai unei combinații complexe octaedrice, de asemenea nu este scindată, devenind în simetria octaedrică t_{1u}, iar în cea tetraedrică t_2. Aceeași comportare este valabilă și pentru termenii S și P. Toate orbitalele

cu valori mai mari ale numărului cuantic l (anume $l>1$) sînt scindate în două sau mai multe componente. În acelaşi mod în care într-un ion liber, funcţia de undă a unui electron d aparţine la un grup de cinci ori degenerat, o stare D, care rezultă din orice configuraţie, este de cinci ori degenerată. Pe lîngă aceasta, scindarea unui termen D va fi aceeaşi ca şi scindarea grupului de orbitale d monoelectronice.

Faţă de poziţiile octaedrice, nivelele monoelectronice f sînt orientate în trei moduri diferite, ceea ce conduce la trei grupe de orbitale, şi anume: o grupă conţinînd o singură orbitală, iar celelalte două, cîte trei orbitale fiecare.

Datorită acestui fapt în cîmpul de simetrie octaedrică, grupul de nivele monoelectronice f se scindează în a_{2u}, t_{1u} şi t_{2u}, iar un termen F al unui ion liber în aceleaşi condiţii se scindează în termeni A_{2u}, T_{1u} şi T_{2u}. Cu alte cuvinte, schemele de scindare ale diferitelor grupe de orbitale monoelectronice — indicate în tabela de mai jos — se aplică şi la scindarea termenilor Russell-Saunders analogi.

Tabela 4

Scindarea nivelelor monoelectronice în cîmpuri cu simetrie octaedrică şi tetraedrică

Nivelul	O_h	T_d
s	a_{1g}	a_1
p	t_{1u}	t_2
d	e_g+t_{2g}	$e+t_2$
f	$a_{2u}+t_{1u}+t_{2u}$	$a_2+t_1+t_2$
g	$a_{1g}+e_g+t_{1g}+t_{2g}$	$a_1+e+t_1+t_2$

Scindarea termenilor, care rezultă dintr-o configuraţie d^n într-un cîmp de simetrie octaedrică şi tetraedrică, este ilustrată în tabela 5 prin configuraţia d^2, discutată şi anterior.

Tabela 5

Scindarea termenilor care rezultă din configuraţia d^2 într-un cîmp de simetrie octaedrică şi tetraedrică

Termenii ionului liber	O_h	T_d
^1S	$^1A_{1g}$	$^1A_1$
^1G	$^1A_{1g}$ $^1T_{2g}$	$^1A_1$ $^1T_2$
	^1E_g	^1E
	$^1T_{1g}$	$^1T_1$
^3P	$^3T_{1g}$	$^3T_1$
^1D	^1E_g	^1E
	$^1T_{2g}$	$^1T_2$
^3F	$^3A_{2g}$	$^3A_2$
	$^3T_{1g}$	$^3T_1$
	$^3T_{2g}$	$^3T_2$

2. METODA LEGĂTURII DE VALENȚĂ

Metoda legăturii de valență reprezintă prima metodă mecanic-cuantică, folosită în studiul combinațiilor complexe.

Dezvoltată de Pauling, metoda legăturii de valență a exercitat o influență considerabilă asupra chimiei structurale. Cu toate că în ultima vreme alte metode noi, mai perfecționate pentru studiul teoretic al combinațiilor complexe, — ca teoria cîmpului cristalin și a orbitalelor moleculare — au luat locul metodei legăturii de valență, aceasta din urmă se dovedește o introducere foarte indicată pentru tratarea legăturii metal-ligand. Pe de altă parte, așa cum se va arăta, unele din concluziile acestei metode de cercetare se regăsesc și în celelalte teorii.

În cele ce urmează se vor prezenta pe scurt premisele fundamentale ale metodei legăturii de valență, și se va arăta în ce măsură pot fi explicate în limitele acestei teorii, proprietățile generale ale combinațiilor complexe.

Metoda legăturii de valență pornește de la ideea că într-o combinație complexă, legătura metal-ligand este o legătură de doi electroni, de tip Heitler-London, numărul acestor legături, fiind egal cu numărul de coordinație ale ionului metalic central în combinația complexă considerată.

Pentru a explica originea acestor covalențe ale ionului central, ca și diversele configurații spațiale realizate în combinațiile complexe, Pauling introduce ideea hibridizării orbitalelor atomice.

Datele experimentale arătau că într-un ion complex hexacoordinat de forma generală $[MA_6]^{n+}$ ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, etc.), toți liganzii sînt legați în același mod de ionul metalic central și ocupă poziții echivalente din punct de vedere geometric, în jurul acestuia. De aici rezultă că orbitalele atomice care participă la formarea celor șase legături covalente trebuie să difere între ele, numai prin orientarea lor. În mod obișnuit însă în ionii metalici generatori de complecși sînt disponibile, pentru formarea legăturilor, un număr insuficient de orbitale, echivalente din punctul de vedere menționat mai sus.

Aceste proprietăți ale covalențelor ionului metalic central se pot explica destul de ușor pe baza hibridizării orbitalelor lui. Esența acestui fenomen constă în faptul că ionul metalic central nu participă la formarea legăturilor, cu orbitale pure *s*, *p*, *d* etc., ci cu orbitale mixte, hibride care pot fi descrise prin combinații liniare ale funcțiilor de undă corespunzătoare stărilor pure.

Pe baza unui astfel de proces de hibridizare se poate arăta că un grup de orbitale, neechivalente din punct de vedere geometric, se pot combina pentru a produce un grup de orbitale echivalente din acest punct de vedere, orientate în mod diferit față de orbitalele inițiale.

Astfel, de exemplu, hibridizarea unei orbitale *s* și a trei orbitale *p* — hibridizare de tipul sp^3 — conduce la patru orbitale echivalente, orientate către vîrfurile unui tetraedru regulat; hibridizarea unei orbitale $s(4s)$ a trei orbitale $p(4p)$ și a două orbitale $d(3d)$ hibridizare de tipul d^2sp^3 — conduce

la şase orbitale echivalente, orientate către vîrfurile unui octaedru regulat; iar hibridizarea unei orbitale $s(4s)$, a două orbitale $p(4p)$ şi a unei orbitale $d(3d)$ — hibridizare de tipul dsp^2 — conduce la un grup de patru orbitale orientate către vîrfurile unui pătrat.

În cele ce urmează se va urmări mai îndeaproape cazul coordinării octaedrice. Orbitalele atomice care participă la formarea orbitalelor hibride trebuie să aparţină la anumite grupe de simetrie. Dacă ionul metalic central are disponibile numai orbitale de tipul s, p şi d, singura combinaţie posibilă în acest caz este aceea între orbitalele s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$.

În mod general, funcţiile care descriu aceste stări, pot fi scrise sub forma combinaţiilor liniare:

$$\Psi_i = c_{1i}\Psi_s + c_{2i}\Psi_{p_x} + c_{3i}\Psi_{p_y} + c_{4i}\Psi_{p_z} + c_{5i}\Psi_{d_{x^2-y^2}} + c_{6i}\Psi_{d_{z^2}} \quad i = 1, 2 \ldots 6$$

c_{1i}, $c_{2i} \ldots c_{6i}$ sînt constante. Pentru determinarea acestor constante se folosesc o serie de condiţii pe care trebuie să le satisfacă funcţiile de undă de tipul indicat mai sus. Se ajunge astfel la următoarele expresii:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_{d_{z^2}},$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_{d_{z^2}},$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}}\Psi_{d_{z^2}} + \frac{1}{2}\Psi_{d_{x^2-y^2}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{p_x},$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}}\Psi_{d_{z^2}} + \frac{1}{2}\Psi_{d_{x^2-y^2}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{p_x},$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}}\Psi_{d_{z^2}} - \frac{1}{2}\Psi_{d_{x^2-y^2}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{p_y},$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}}\Psi_{d_{z^2}} - \frac{1}{2}\Psi_{d_{x^2-y^2}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{p_y}$$

Aceste funcţii sînt orientate două cîte două de-a lungul sensului pozitiv şi negativ al axelor z, x şi y.

Fiecare orbitală hibridă acceptă o pereche de electroni de la un ligand. Aceasta înseamnă, că prin combinarea celor şase orbitale hibride cu şase orbitale, cîte una de la fiecare ligand, se formează şase legături de valenţă.

O astfel de legătură realizată prin combinarea unei orbitale hibride d^2sp^3 a ionului central, cu o orbitală convenabilă a unui ligand, este o legătură σ. Spre deosebire de legătura σ obişnuită — care apare, de exemplu, în molecula de hidrogen — legătura σ care apare în combinaţiile complexe, este o legătură de tip donor-acceptor. Ligandul, care aduce electronii de legătură este donorul, iar ionul central, acceptorul.

Pentru a explica unele particularităţi ale combinaţiilor complexe — ca stabilitate, structură etc. — Pauling presupune că ionii metalelor tranziţionale pot forma cu liganzii care acceptă electroni pe lîngă legături simple

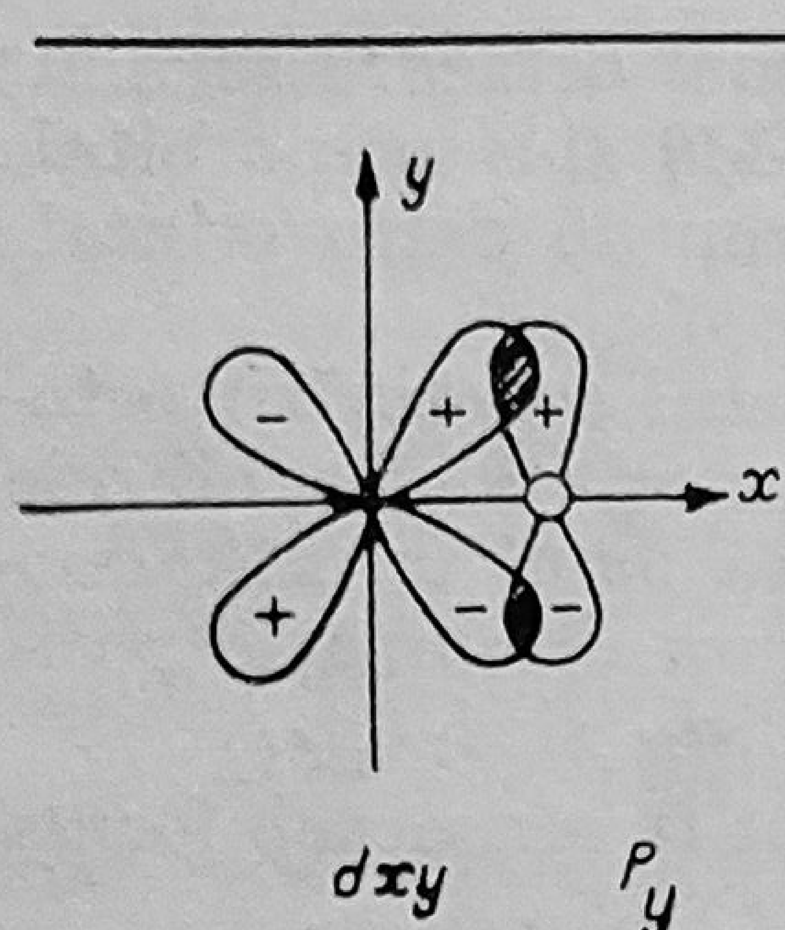


Fig. 5. Legătură π de tipul $d\pi - p\pi$.

şi legături multiple, cunoscute sub numele de legături π. După cum se ştie, la formarea celor şase legături într-o combinaţie complexă octaedrică participă numai două orbitale d şi anume d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$. Datorită orientării lor — între liniile de legătură cu liganzii (fig. 5) — celelalte orbitale d, d_{xy}, d_{yz} şi d_{xz} nu pot participa la formarea legăturilor σ. Aceste orbitale sînt însă convenabil orientate, pentru a forma cu orbitalele vacante p sau d ale liganzilor, legături π.

Formarea unei astfel de legături π, în care ionul metalic central este donorul — legătura π dativă —, conduce la întărirea legăturii metal-ligand, şi contribuie la reducerea sarcinii negative acumulate pe ionul metalic central, în urma coordinării liganzilor.

Există o serie de date care indică formarea legăturilor π dative, în combinaţii complexe. Printre acestea pot fi menţionate observaţiile referitoare la stabilitatea unor combinaţii complexe, la modificarea frecvenţelor de absorbţie IR, la scurtarea lungimii legăturilor etc.

Fără considerarea legăturilor π este destul de dificil de explicat stabilitatea unor metal-carbonili ca $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ şi $Cr(CO)_6$, deoarece oxidul de carbon este o bază foarte slabă şi are o polaritate mică.

De asemenea existenţa combinaţiei $Ni(CO)_4$ şi inexistenţa ionului $[Zn(CO)_4]^{2+}$ pot fi explicate numai admiţînd că legătura π este factorul determinant.

Datorită sarcinii lui pozitive, ionul Zn^{2+}, deşi izoelectronic cu nichelul (0), este un donor de electroni mai slab decît acesta, ceea ce îngreuiază coordinarea unui ligand acceptor de electroni, cum este molecula CO. Datorită acestui fapt, se pot forma legături π dative numai în prima din cele două combinaţii considerate — anume $Ni(CO)_4$ — ceea ce explică stabilitatea mare a acesteia.

În limitele teoriei legăturii de valenţă s-au explicat de asemenea proprietăţile magnetice ale unui ion metalic dat, în diferitele lui combinaţii complexe. Pentru aceasta, Pauling porneşte de la ideea că în combinaţiile complexe, care conţin liganzi puternic donori de electroni ca CN^-, legăturile metal-ligand au un caracter predominant covalent. Hibridizarea orbitalelor atomice ale ionului central reduce numărul orbitalelor disponibile pentru electronii d ai acestuia. Cu alte cuvinte, formarea unei astfel de combinaţii poate fi însoţită de o rearanjare a electronilor în nivelul d, adică de o cuplare a lor, în orbitalele care le rămîn disponibile. Acest lucru modifică numărul electronilor necuplaţi, micşorînd în consecinţă spinul total al sistemului. În combinaţiile complexe care conţin liganzi donori de electroni mai slabi, sau liganzi puternic electronegativi, legătura metal-ligand se realizează prin interacţii electrostatice. În asemenea combinaţii, nefiind necesară hibridizarea orbitalelor atomice, repartizarea electronilor în nive-

lul d rămîne aceeaşi în combinaţia complexă ca şi în ionul liber. Cu alte cuvinte, o acţiune pur electrostatică nu modifică configuraţia electronică a ionului central şi în consecinţă spinul sistemului se menţine maxim.

Pe baza comportării lor magnetice, combinaţiile complexe au fost împărţite în combinaţii „covalente“ şi „ionice“, iar momentul magnetic a fost folosit ca un criteriu al tipului de legătură.

Cele discutate mai sus pot fi ilustrate, folosind ca exemplu combinaţiile complexe ale cobaltului (III):

	3d	4s	4p	Nr. electroni necuplaţi	
Co^{3+} (ion liber)	·· · · · ·			4	S = 2
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	·· ·· ·· ·· ··	··	·· ·· ··	0	S = 0
		d^2sp^3			
$[CoF_6]^{3-}$	·· · · · ·			4	S = 2

(Sînt delimitate orbitalele care participă la hibridizare.)

După cum se vede, în cazul unei combinaţii covalente, cum este considerată combinaţia $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, spinul total al sistemului este nul, în timp ce pentru combinaţia ionică $[CoF_6]^{3-}$, spinul total al sistemului este egal cu cel al ionului central liber. Pentru combinaţiile complexe în care ionul metalic central are configuraţia d^3, se vede uşor că spinul total rămîne acelaşi, indiferent dacă este vorba de o combinaţie „covalentă“, sau „ionică“. Cu alte cuvinte pentru combinaţii complexe de acest tip — de exemplu, combinaţiile hexacoordinate ale cromului trivalent —, comportarea magnetică nu poate fi folosită drept criteriu al tipului de legătură. Pentru combinaţiile în care ionul metalic central are mai mult de trei electroni în nivelul d, comportarea magnetică poate da indicaţii asupra caracterului legăturii în combinaţia considerată.

Criteriul magnetic al tipului de legătură a căpătat la vremea sa o răspîndire largă. În multe cazuri, rezultatele obţinute pe această cale s-au dovedit juste. În alte cazuri însă acest criteriu a condus la rezultate contradictorii cu datele experimentale. Multe combinaţii complexe clasificate ca ionice pe baza criteriului magnetic, ca triacetilacetonatul de fier (III), au proprietăţi caracteristice (volatilitate, solubilitate în solvenţi organici) unor combinaţii covalente.

Pentru rezolvarea acestor neconcordanţe între teorie şi experienţă s-a presupus că în asemenea sisteme, participă la hibridizare orbitalele s, p şi d cu acelaşi număr cuantic principal, adică se realizează o hibridizare de tipul $n\,s\,n\,p^3\,n\,d^2$, în loc de $(n-1)\,d^2\,n\,s\,n\,p^3$. Pentru a diferenţia aceste tipuri de combinaţii complexe, Taube foloseşte termenii „orbital extern“ şi „orbital intern“.

Împotriva acestei ipoteze a hibridizării externe la care s-a recurs pentru rezolvarea dificultăților întîlnite la interpretarea proprietăților magnetice ale unor combinații complexe, există însă o serie de obiecții.

Deși teoria legăturii de valență a lui Pauling a reprezentat un considerabil pas înainte în tratarea combinațiilor complexe, posibilitățile acestei teorii au rămas totuși limitate. Unele din proprietățile acestor combinații, ca, de exemplu, spectrele lor de absorbție, nu au putut fi deloc explicate, pe baza acestei teorii, iar pentru altele — proprietăți magnetice, stereochimie — rezultatele obținute sînt limitate.

Cu toate acestea, teoria legăturii de valență a ajuns la o serie de rezultate, care sînt menținute și în teoriile mai noi. Printre acestea trebuie menționată ideea despre hibridizarea orbitalelor atomice, despre caracterul donor-acceptor al legăturii metal-ligand, ca și despre posibilitatea de formare a legăturilor π.

3. TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN — T.C.C.

Bazele teoriei cîmpului cristalin se găsesc în lucrarea lui Bethe „Scindarea termenilor în cristale" [1] În această lucrare Bethe arată că stările care rezultă dintr-o configurație electronică dată, degenerate în ionul liber, se scindează în două sau mai multe stări neechivalente cînd ionul este introdus într-o rețea cristalină. Folosind metodele teoriei grupurilor, el arată apoi cum pot fi determinate stările care rezultă în aceste condiții.

Presupunînd că vecinătatea unui cation determină aceste scindări numai prin forțe electrostatice, Bethe descrie o metodă prin care poate fi calculată mărimea acestora. Ideea că toate interacțiile între un ion și vecinătatea lui pot fi tratate ca exclusiv electrostatice, reprezintă caracteristica fundamentală a teoriei cîmpului cristalin.

La început, teoria cîmpului cristalin a fost folosită pentru explicarea proprietăților magnetice ale ionilor metalelor tranziționale.

Aplicată la combinații complexe, această teorie reprezintă o dezvoltare pe bază cuantică a concepțiilor electrostatice inițiale.

În limitele teoriei cîmpului cristalin, o combinație complexă este tratată ca un agregat de ioni sau ioni și molecule, care interacționează electrostatic. Aceasta înseamnă că prima caracteristică a teoriei este caracterul electrostatic al interacției metal-ligand. Neglijarea completă a interacției covalente arată că într-o astfel de tratare, rolul liganzilor este destul de limitat, reducîndu-se la producerea unui cîmp electric „cîmp cristalin" al cărui efect este distrugerea simetriei sferice a ionului liber.

Datorită acestui fapt, matematic, interacția ionului metalic central cu liganzii poate fi descrisă ca o perturbare a nivelelor energetice ale acestuia, sub acțiunea unui cîmp de sarcini punctiforme, care are simetria scheletului nuclear al liganzilor. Potențialul creat de liganzi este cuprins în hamiltonianul ionului liber, printr-un termen V.

Caracterul cuantic al acestei teorii rezultă din faptul că la baza descrierii combinaţiilor complexe stau legi din mecanica cuantică.

În cele ce urmează, discutarea teoriei cîmpului cristalin, ca de altfel şi a teoriei cîmpului liganzilor, va fi limitată la acele aspecte care sînt necesare unei înţelegeri calitative a proprietăţilor fundamentale ale combinaţiilor complexe.

a. SCINDAREA TERMENILOR IONULUI CENTRAL ÎN CÎMPURI CU SIMETRIE CUBICĂ

În cele ce urmează se va da o interpretare simplă, calitativă a fenomenului de scindare a termenilor ionului central, fără să se insiste asupra metodei generale folosite pentru determinarea acestei scindări, metodă bazată pe teoria grupurilor de simetrie.

Pentru aceasta se consideră cel mai simplu caz din punct de vedere teoretic, şi anume acela al unei combinaţii complexe octaedrice, în care ionul metalic central are configuraţia d^1. Un astfel de caz se întîlneşte, de exemplu, în ionul complex $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$.

Termenul fundamental al acestui ion, de altfel singurul termen care rezultă dintr-o configuraţie d^1, este ^2D ($L=2$, $S=1/2$, degenerarea orbitală $2L+1=$ $=5$), cu componentele de multiplet $^2D_{1/2}$ şi $^2D_{5/2}$.

Esenţa teoriei cîmpului cristalin constă în faptul că cele cinci orbitale d, degenerate în ionul sau atomul liber — sau mai exact în condiţii de simetrie sferică — se diferenţiază cînd ionul este situat într-o înconjurare cu simetrie octaedrică. Cu alte cuvinte, datorită orientării în spaţiu a orbitalelor d, liganzii — ioni sau molecule polare — vor afecta în mod diferit energia acestora.

Pentru o apreciere calitativă a acestor efecte şi pentru determinarea poziţiei relative a orbitalelor d neechivalente din punct de vedere energetic în aceste condiţii, este indicat să se considere influenţa octaedrului de liganzi asupra acestor orbitale.

În acest scop se va urmări în primul rînd influenţa exercitată de liganzii situaţi în planul xy şi apoi a celor situaţi de-a lungul axei z, asupra orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ şi d_{xy}, reprezentate schematic în figura 6 (axele de coordonate sînt luate în direcţia liganzilor).

Liganzii din planul xy exercită repulsii electrostatice diferite asupra unui electron situat în cele două orbitale considerate. (Această repulsie apare datorită faptului că atît electronul cît şi liganzii — fie că aceştia sînt ioni, fie capetele negative ale dipolilor — sînt încărcaţi negativ.). Acest lucru devine evident dacă se ţine seama de orientarea în spaţiu a orbitalelor respective.

După cum reiese din figura de mai jos, direcţiile de maximum de densitate de sarcină ale orbitalei d_{xy}, sînt orientate de-a lungul bisectoarelor unghiurilor formate de direcţiile de legătură ceea ce determină o interacţie electrostatică mai mică cu liganzii situaţi în acest plan. În cazul

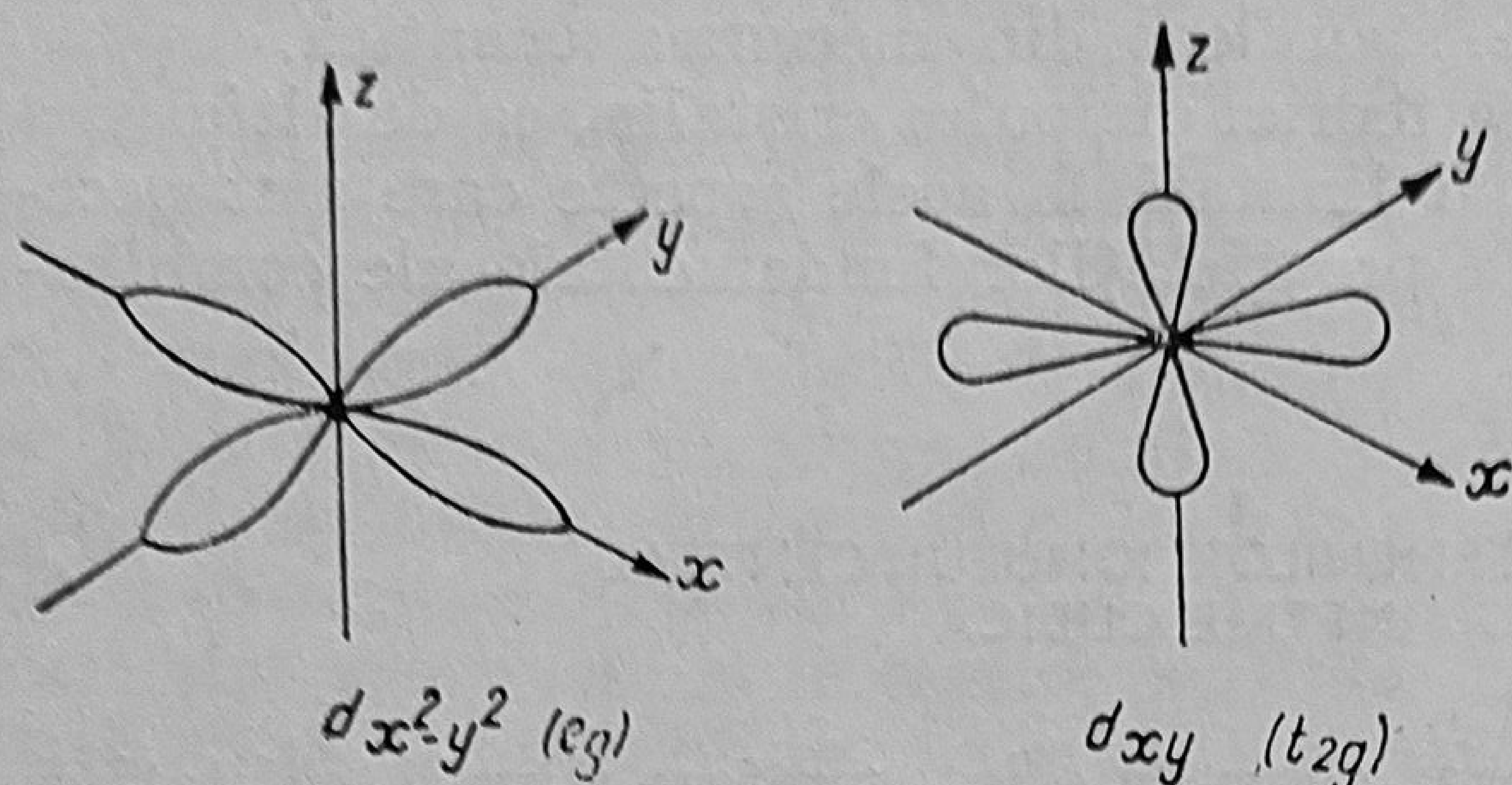


Fig. 6. Orbitalele $d_{x^2-y^2}$ şi d_{xy}.

orbitalei $d_{x^2-y^2}$, ale cărei direcţii de densitate maximă sînt orientate de-a lungul axelor x şi y, deci în direcţia liganzilor, această interacţie este mai puternică, prin urmare un electron în această orbitală este mai puţin stabil decît în orbitala d_{xy}.

Cu alte cuvinte, interacţia cu liganzii din planul xy, destabilizează ambele orbitale considerate; orbitala $d_{x^2-y^2}$ însă într-o măsură mai mare decît orbitala d_{xy}. Aceasta înseamnă că într-un cîmp octaedric orbitala $d_{x^2-y^2}$ este mai înaltă în energie decît orbitala d_{xy}.

Interacţia sarcinii electronice cu sarcinile liganzilor situaţi de-a lungul axei z este aceeaşi pentru ambele orbitale.

În acelaşi mod se poate aprecia gradul destabilizării — în urma interacţiei cu liganzii — a celorlalte orbitale d.

Orbitalele d_{xz} şi d_{yz} au aceeaşi orientare în spaţiu, faţă de liganzii din planurile xz şi yz ca şi orbitala d_{xy}, faţă de liganzii din planul xy. Datorită acestui fapt, cele două orbitale menţionate mai sus vor fi destabilizate în aceeaşi măsură ca şi orbitala d_{xy}, ceea ce înseamnă că toate au aceeaşi energie, adică sînt degenerate. Orbitalele d considerate, anume d_{xy}, d_{xz} şi d_{yz}, cunoscute şi sub denumirea de orbitale t_{2g} (sau d_ε), identice ca formă una alteia, diferind numai prin planul în care sînt situate maximele lor de densitate, formează nivelul triplu degenerat.

Pe această cale se confirmă, într-un mod simplu, rezultatele obţinute teoretic.

Datorită faptului că orbitala d_{z^2} este orientată de-a lungul axei z, este de aşteptat ca un electron în această orbitală să interacţioneze puternic cu liganzii situaţi de-a lungul acestei axe. Aceasta înseamnă că asemănător orbitalei $d_{x^2-y^2}$, orbitala d_{z^2}, este mai puţin stabilă, decît celelalte orbitale d. Deşi echivalenţa acestor două orbitale aşa numite orbitale e_g sau d_γ nu apare într-un mod aşa de evident ca în cazul orbitalelor d_{xy}, d_{xz} şi d_{yz}, se poate demonstra că ele au aceeaşi energie, adică sînt degenerate, formînd nivelul dublu degenerat.

Din cele indicate mai sus se ajunge la concluzia că într-un cîmp de simetrie octaedrică, cele cinci orbitale d se scindează în două grupe, una conținînd orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} mai stabile, iar a doua conținînd orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}, mai puțin stabile.

Cu alte cuvinte, termenul ^2D, de cinci ori degenerat în ionul liber se scindează, într-un cîmp de simetrie octaedrică în două nivele noi, care trebuie acum indicate folosind simboluri potrivite simetriei octaedrice (O_h), anume T_{2g} pentru nivelul de trei ori degenerat și E_g pentru nivelul de două ori degenerat, adică:

$$^2D \rightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g$$

Pentru construirea unei diagrame a nivelelor de energie astfel obținute, diagrama, care să reflecte energiile relative ale acestor nivele față de nivelele d în ionul liber, mai sînt necesare unele precizări.

S-a menționat că datorită repulsiilor între electronii d și electronii liganzilor, interacțiunea ionului metalic central cu liganzii conduce la destabilizarea orbitalelor d.

Dacă cei șase liganzi, care înconjură ionul metalic central într-o combinație complexă octaedrică ar fi astfel dispuși încît fiecare să se găsească la aceeași distanță de cele cinci orbitale d, toate aceste orbitale d ar avea aceeași energie, adică ar fi degenerate. În aceste condiții, care ar corespunde unui cîmp sferic de sarcini negative, distribuite în mod uniform în jurul ionului metalic central, energia orbitalelor d ar fi însă considerabil mai mare decît energia pe care acestea o au în ionul liber. Această situație este consecința repulsiei între electronii d ai ionului central și nivelul exterior de sarcini negative.

Într-o combinație complexă octaedrică reală însă nu se poate realiza niciodată un asemenea cîmp sferic — adică situația în care cele cinci orbitale d rămîn degenerate într-un astfel de sistem, reprezintă numai o stare ipotetică.

Dacă sarcina totală a acestui nivel sferic este astfel redistribuită încît să fie repartizată în cele șase poziții octaedrice în jurul ionului metalic central, energia unei configurații d^{10} ca un întreg nu se modifică. După cum se știe, în aceste condiții, grupul de orbitale d este scindat, rezultatul fiind obținerea orbitalelor octaedrice t_{2g} și e_g. Diagrama acestor nivele de energie este reprezentată schematic în figura 7.

O altă problemă strîns legată de scindarea termenilor unui ion metalic într-un cîmp de simetrie octaedrică este aceea referitoare la energia de separare între componentele scindării, adică la mărimea absolută care caracterizează scindarea.

Pentru cazul considerat al unui ion metalic central cu configurația d^1, într-un cîmp de simetrie octaedrică, scindarea poate fi caracterizată printr-un singur parametru, cunoscut sub denumirea de parametrul scindării, și reprezentat simbolic prin Δ, sau $10\ Dq$. Acest parametru reprezintă diferența dintre energiile electronului în cele două stări ale ionului considerat, anume starea fundamentală, T_{2g} și starea excitată E_g.

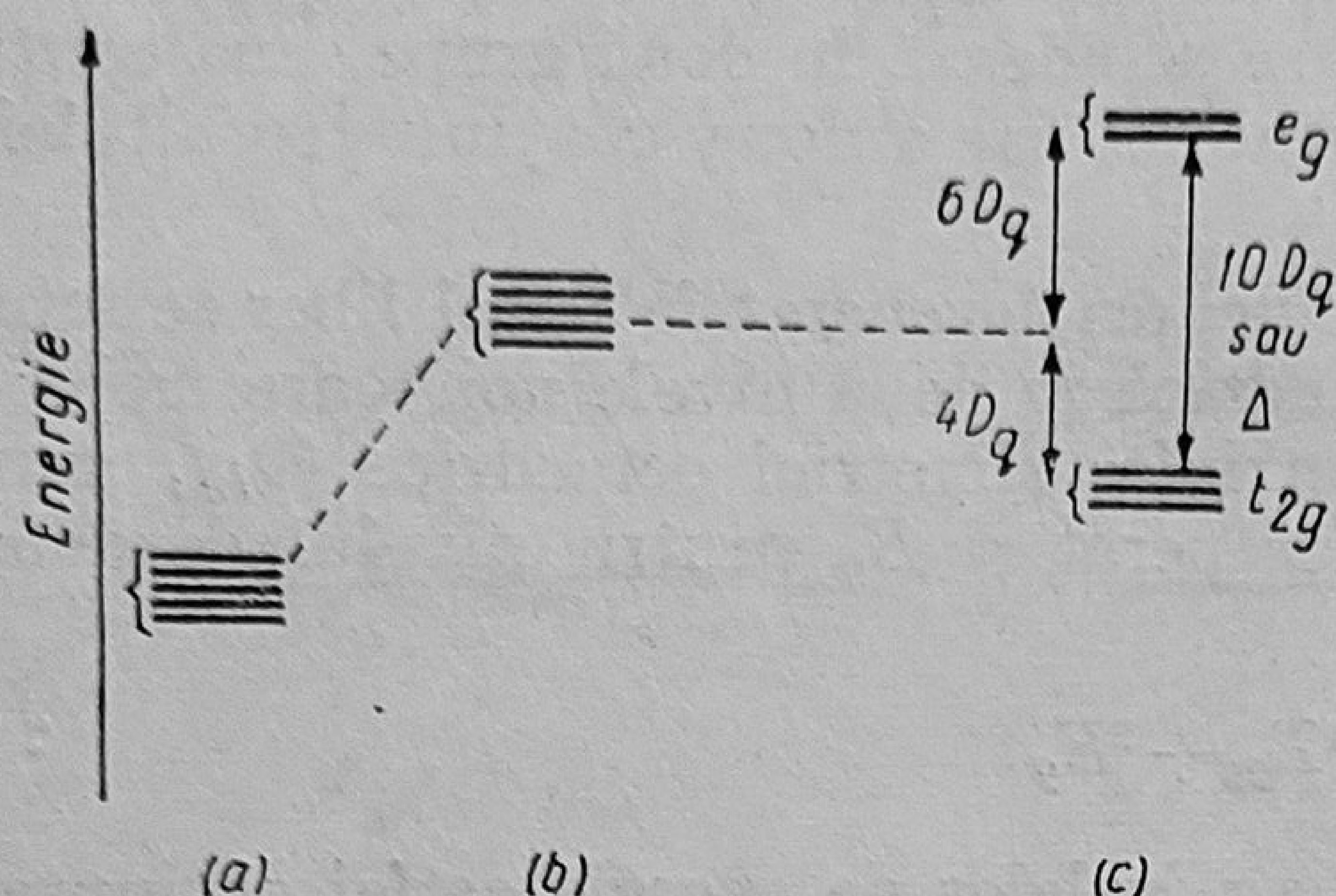


Fig. 7. Energia orbitalelor d, în:
(a) ionul liber; (b) ionul într-un cîmp electric sferic;
(c) ionul într-un cîmp octaedric.

Determinarea prin calcul a parametrului scindării, în limitele acestui model electrostatic, se poate face numai pe baza unor ipoteze simplificatoare grosiere, (liganzii, anioni sau molecule polare, fiind considerați sarcini punctiforme), folosindu-se un calcul cu totul aproximativ, ceea ce micșorează mult valoarea rezultatelor obținute.

Datorită acestui fapt, parametrul de scindare Δ nu se calculează, ci se determină din date experimentale, de exemplu, din poziția maximului de absorbție în domeniul lungimilor de undă mari. Această mărime astfel determinată poate fi apoi folosită la explicarea și prevederea altor date.

În cazul unei combinații complexe tetraedrice se poate demonstra pe baza teoriei grupurilor că scindarea termenului D este aceeași ca și în cîmpul octaedric, dar așezarea reciprocă a nivelelor este inversată, adică termenul triplu degenerat T_2 este mai înalt decît termenul dublu degenerat E.

Pentru o apreciere calitativă a energiilor relative ale celor două grupe de orbitale e și t_2, se poate proceda în același mod ca și în cazul unei combinații octaedrice, adică comparînd poziția perechii de orbitale d_{xy} și $d_{x^2-y^2}$ față de liganzi.

Deși într-o combinație complexă tetraedrică, diferența din acest punct de vedere între cele două orbitale este mai puțin evidentă decît într-o combinație octaedrică, se poate vedea totuși că în orbitala d_{xy} un electron va avea o energie mai mare decît în orbitala $d_{x^2-y^2}$. Această situație este o consecință a faptului că în acest caz orbitalele de tipul d_{xy} sînt mai aproape de liganzi și prin urmare sînt mai puternic resprinse decît orbitalele e ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). Datorită acestui fapt într-o combinație complexă cu structură tetraedrică, termenul fundamental este termenul dublu degenerat (E).

Deoarece într-o astfel de combinație numărul liganzilor este mai mic, iar orbitalele ionului metalic central nu sînt orientate direct către liganzi, valoarea parametrului de scindare Δ_T este mai mică decît în cazul unei com-

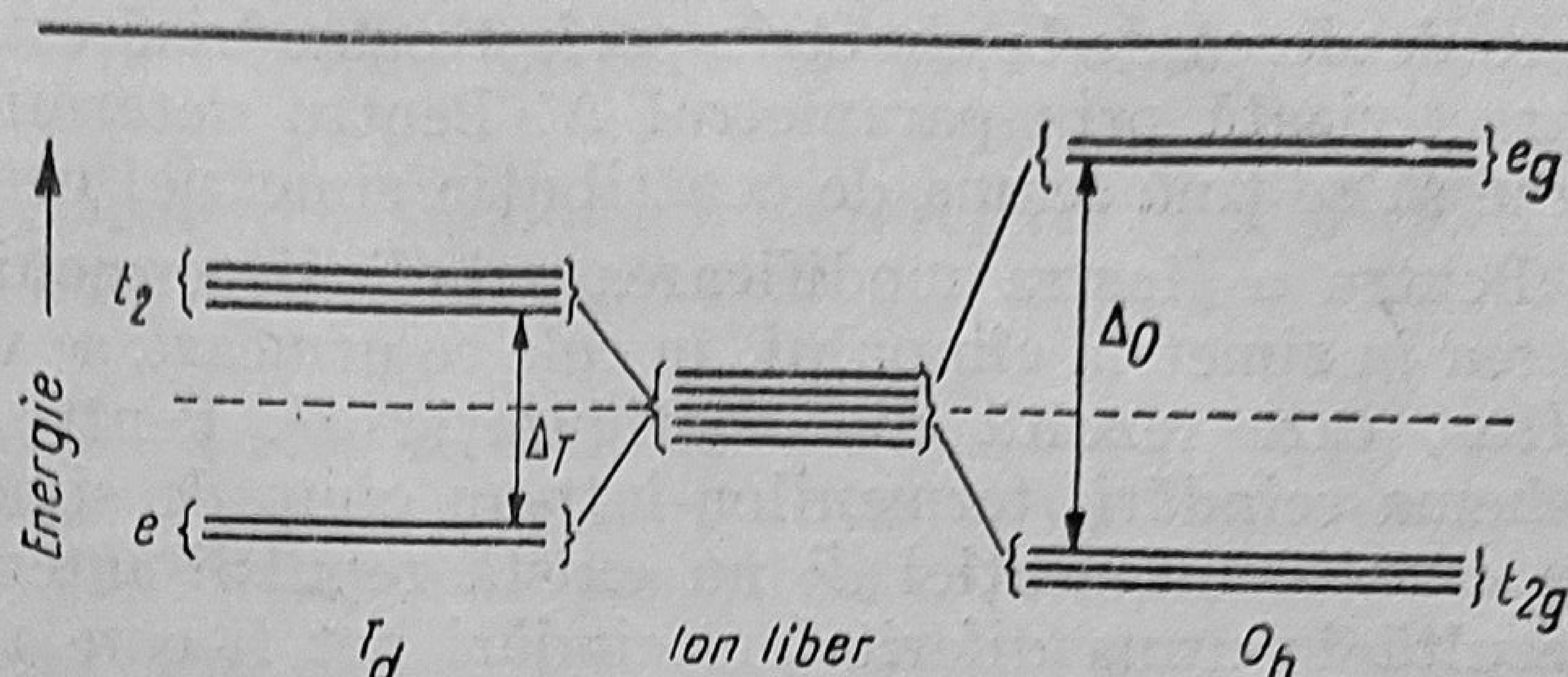


Fig. 8. Scindarea orbitalelor d în cîmpuri de simetrie octaedrică şi tetraedrică.

binaţii complexe octaedrice. Acest lucru este confirmat atît de calcul cît şi de datele experimentale.

Calculele elementare, bazate pe modelul electrostatic simplu, arată că într-o combinaţie complexă tetraedrică, valoarea parametrului de scindare Δ_T reprezintă 4/9 din valoarea parametrului de scindare al unei combinaţii octaedrice Δ_0 (în condiţii în rest identice — adică aceiaşi liganzi, ioni sau dipoli, la o distanţă identică de metal). Adică:

$$\Delta_T = -\frac{4}{9}\Delta_0$$

(semnul minus apare, datorită faptului că în cazurile considerate aşezarea nivelelor este inversată).

În figura 8 se reprezintă comparativ schemele de scindare ale orbitalelor d în cîmpurile octaedric şi tetraedric, păstrîndu-se aşezarea relativă a nivelelor.

b. SCINDAREA TERMENILOR ÎN CÎMPURI DE ALTE SIMETRII

Cazurile discutate pînă acum, anume acela al unei combinaţii complexe octaedrice şi tetraedrice, aparţin aceleiaşi grupe de simetrie, şi anume simetriei cubice.

Datorită simetriei înalte a cîmpului, numărul parametrilor necesari pentru caracterizarea scindării în astfel de combinaţii este mic, iar consideraţiile de simetrie pot da foarte multe informaţii referitoare la sistemele respective.

Pe măsură ce simetria cîmpului cristalin scade, complexitatea scindării termenilor ionului metalic central creşte. Aceasta înseamnă că în combinaţiile complexe cu simetrie mai joasă sînt posibile mai multe scindări, care conduc la termeni de diferite simetrii, iar pentru caracterizarea diferenţelor de energie între aceştia, sînt necesari mai mulţi parametri. Datorită acestui fapt, pentru astfel de sisteme consideraţiile de simetrie dau mai puţine informaţii sigure referitoare la ordinea relativă a nivelelor. În cazurile în

care devierea de la simetria perfect octaedrică este mică, scindarea poate fi caracterizată prin parametrul Δ. Pentru determinări mai exacte însă trebuie să se țină seama de contribuția simetriei necubice.

Pentru a ilustra modificarea scindării termenilor în funcție de modificarea în simetria cîmpului, în cele ce urmează se va urmări scindarea termenilor, care rezultă din configurația d^1. Pentru aceasta se pornește de la schema scindării termenilor într-un cîmp de simetrie octaedrică. Deoarece în cazul configurației d^1 nu există repulsii interelectronice, termenii care rezultă în urma diferitelor scindări pot fi corelați cu orbitalele d.

Dacă octaedrul liganzilor este alungit de-a lungul unei diagonale, de exemplu, dacă liganzii de-a lungul axei z sînt îndepărtați, astfel încît distanța metal-ligand pentru aceștia să fie ceva mai mare decît pentru liganzii din planul xy, se obține o structură tetragonală. Datorită faptului că liganzii din planul xy sînt mai aproape de ionul metalic central decît cei de-a lungul axei z, orbitalele d situate în acest plan, anume $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy}, vor suferi o repulsie mai mare, ceea ce determină o creștere în energie a acestora. Orbitalele d, situate de-a lungul axei z, sau în planurile xz și yz vor suferi o repulsie mai mică din partea liganzilor, care sînt deplasați de-a lungul axei z. Acest lucru determină o descreștere apreciabilă în energia orbitalei d_{z^2} și o descreștere ușoară în energia orbitalelor d_{xz} și d_{yz}, față de energia lor relativă într-un cîmp de simetrie octaedrică.

Îndepărtarea completă a celor doi liganzi situați de-a lungul axei z conduce la o structură plan-pătrată. În aceste condiții are loc o creștere mai departe a energiei orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} și o descreștere a energiei orbitalelor d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}.

Cele discutate, pot fi ilustrate prin diagrama nivelelor de energie, indicată în figura 9.

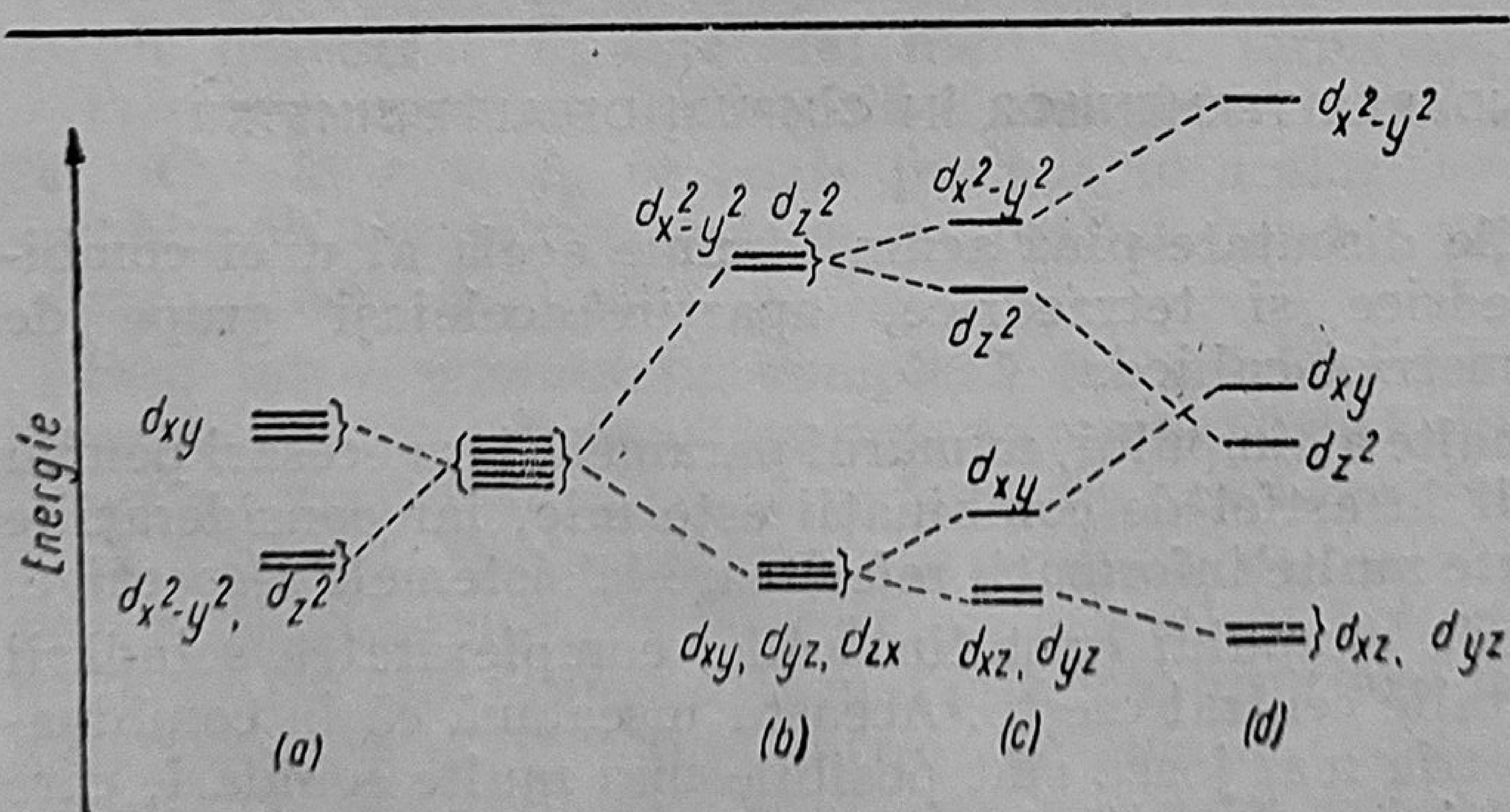


Fig. 9. Scindarea orbitalelor d în cîmpuri de diferite simetrii: (a) tetraedrică; (b) octaedrică; (c) tetragonală; (d) plan-pătrată.

c. SCINDAREA TERMENILOR IONILOR CU CONFIGURAȚIE d^n

Exemplele considerate pînă acum s-au referit la configurația cea mai simplă a unui ion metalic central anume d^1, în cîmpuri de diferite simetrii.

Dacă configurația electronică a ionului metalic este mai complicată, interpretarea scindării termenilor acestuia este mai dificilă. Cu toate acestea, există anumite relații pe baza cărora este posibil să se construiască unele diagrame, cu ajutorul altora, care sînt în general mult mai ușor de obținut. Una din aceste relații stabilește că pentru o pereche de configurații electronice d^n și d^{10-n} ($n=1, ..., 4$) — adică pentru configurațiile în care numărul de electroni d și de goluri d în învelișul d^{10} este același — se obține aceeași schemă de scindare a termenilor, însă cu așezarea inversă a acestora. Astfel, de exemplu, pentru configurația d^9, care poate fi considerată ca avînd un gol d în nivelul d^{10}, termenul fundamental este un termen ^2D de cinci ori degenerat, iar schema scindării termenilor este aceeași ca cea obținută pentru configurația d^1, însă cu inversarea nivelelor.

Pentru a ilustra scindarea termenilor unui ion metalic central, care conține mai mulți electroni în nivelul d, se va considera în cele ce urmează cazul configurației d^2.

Pentru determinarea diagramei nivelelor de energie ale unui astfel de ion central într-un cîmp de simetrie octaedrică se pleacă, în general, de la termenii atomici puri, deoarece energiile lor sînt cunoscute din datele spectrale și se consideră apoi efectul de perturbare al cîmpului. După cum se știe termenii care rezultă din configurația d^2, în cazul ionului liber sînt, în ordinea creșterii energiei ^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S. În cele ce urmează vor fi considerați numai termenii triplet ^3F și ^3P, fiind neglijați termenii care nu au multiplicitate de spin maximă.

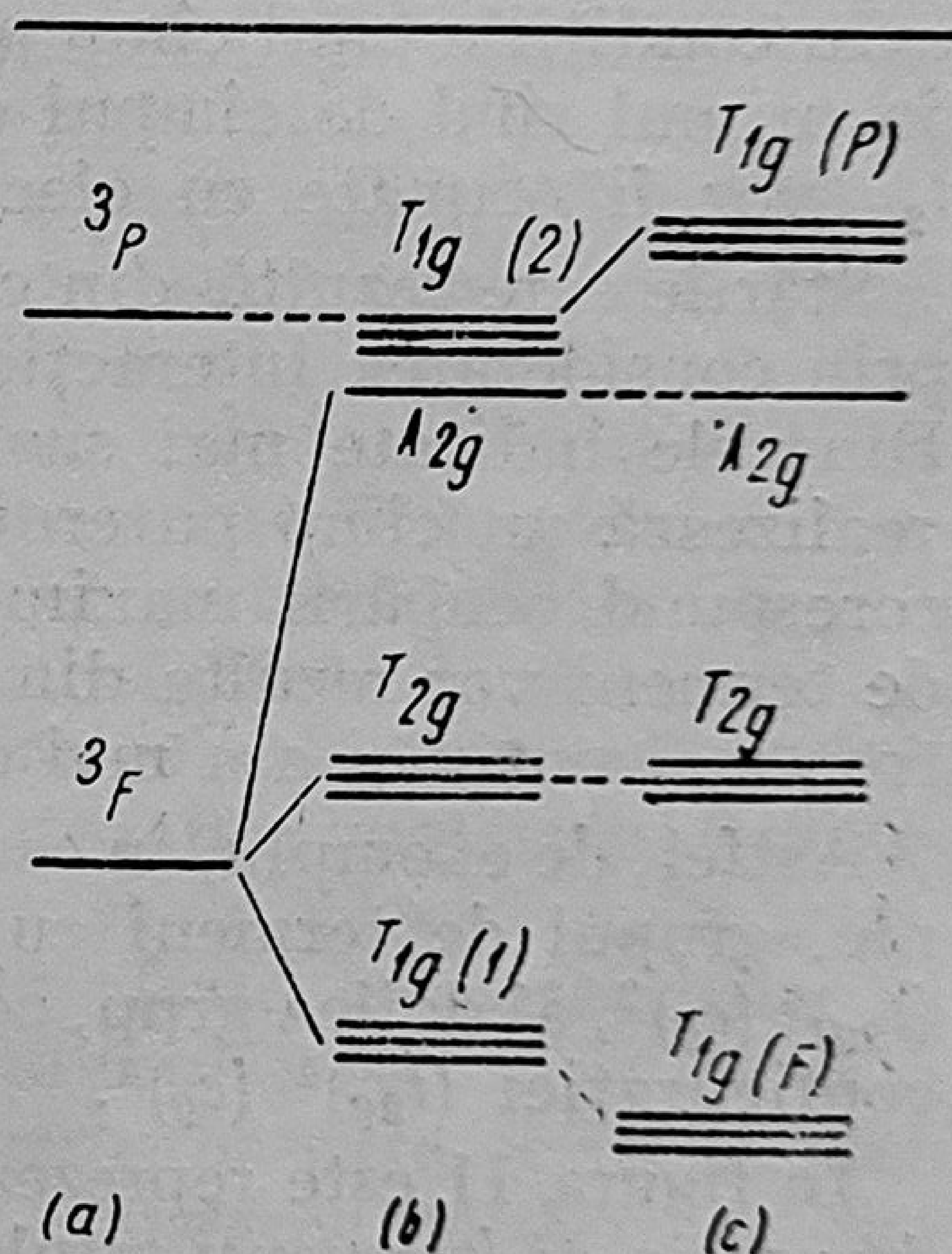


Fig. 10. Schema scindării termenilor ^3F și ^3P (configurația d^2) în cîmpul octaedric:
(a) ionul liber; (b) ionul într-un cîmp octaedric; (c) efectul cîmpului octaedric, cu includerea interacției între nivelele $T_{1g}(1)$ și $T_{1g}(2)$.
Această diagramă este valabilă pentru acele sisteme în care 10Dq are valori mici; pentru sistemele cu valori mari ale acestui parametru, nivelul A_{2g} este situat deasupra nivelului $T_{1g}(P)$.

Rezultatele calculului arată că în aceste condiții termenul ^3F se scindează, conducînd la termenii A_{2g}, T_{1g} și T_{2g}, în timp ce termenul ^3P rămîne — cum era de altfel de așteptat — nescindat, devenind un termen T_{1g}.

Termenii T_{1g} care rezultă din ambii termeni considerați pot interacționa unul cu altul, rezultatul acestei interacții fiind coborîrea termenului T_{1g} care rezultă din ^3F și ridicarea cu aceeași cantitate a termenului T_{1g} superior.

Din figura 10, în care este reprezentată schema de scindare a termenilor rezultați din configurația d^2 într-un cîmp octaedric, se

vede că termenul fundamental ^3F cu degenerarea orbitală șapte se scindează în aceste condiții în trei termeni, anume $^3T_{1g}$ (3), $^3T_{2g}$ (3) și $^3A_{2g}$ (1) (în paranteză fiind indicată degenerarea lor orbitală).

d. CÎMP CRISTALIN SLAB ȘI PUTERNIC

O altă problemă care trebuie menționată este aceea a dependenței energiilor relative ale componentelor scindării de tăria interacției ionului metalic cu vecinătatea lui.

Dacă această interacție nu e prea mare, termenii ionului metalic central, caracterizați prin numerele cuantice L și S, își păstrează sensul și se consideră acțiunea cîmpului liganzilor asupra acestor termeni, așa cum s-a procedat în exemplele discutate. Această situație corespunde cazului „cîmp slab". Dacă însă această interacție produce separări suficient de mari între nivelele atomice distorsionate cubic, ceea ce înseamnă că energia cîmpului liganzilor e suficient de mare, energia interacției interelectronice devine neglijabilă. În asemenea sisteme, stările atomice cu o anumită valoare a lui L își pierd sensul, adică cuplarea $L-S$ este distrusă. Acesta este cazul cîmpului puternic.

În condițiile unui cîmp puternic, distribuția electronilor este determinată în primul rînd de cîmpul creat de liganzi. Aceasta înseamnă că orbitalele t_{2g} vor fi ocupate cu electroni înaintea orbitalelor e_g.

Stările care rezultă din configurația astfel obținută sînt apoi determinate prin considerarea interacției electronilor d repartizați pe nivelele t_{2g} și e_g. Din cele indicate mai sus reiese că în combinațiile complexe, în care se realizează un cîmp puternic, grupul de termeni, cu energia cea mai joasă, corespund ocupării maxime cu electroni a orbitalelor t_{2g}; următorul grup de termeni vor rezulta din configurația în care nivelul t_{2g} conține un electron mai puțin și așa mai departe.

Astfel, de exemplu, în cazul configurației d^8, în condițiile unui cîmp puternic, grupul de termeni cu energia cea mai joasă corespunde configurației $(t_{2g})^6\,(e_g)^2$, al doilea grup, configurației $(t_{2g})^5\,(e_g)^3$ și ultimul grup corespunde configurației $(t_{2g})^4\,(e_g)^4$.

În figura 11 este reprezentată distribuția nivelelor de energie pentru configurația d^2 (termenii triplet) în cîmp slab și în cîmp puternic.

Din cele indicate mai sus, se ajunge la concluzia că pentru combinațiile complexe în care se realizează un cîmp puternic, în locul numerelor cuantice L și S, rolul determinant îl are numărul de electroni, care ocupă orbitalele t_{2g} și e_g.

Cele două tipuri de combinații complexe de cîmp slab și cîmp puternic se deosebesc prin comportarea lor magnetică. În timp ce în prima categorie de combinații, termenul cu spin maxim S rămîne termenul fundamental, pentru unele combinații cu cîmp puternic, termenul fundamental poate avea o multiplicare mai mică decît acela al ionului liber. Aceasta înseamnă că spinul total S al unui astfel de sistem e mai mic decît cel corespunzător

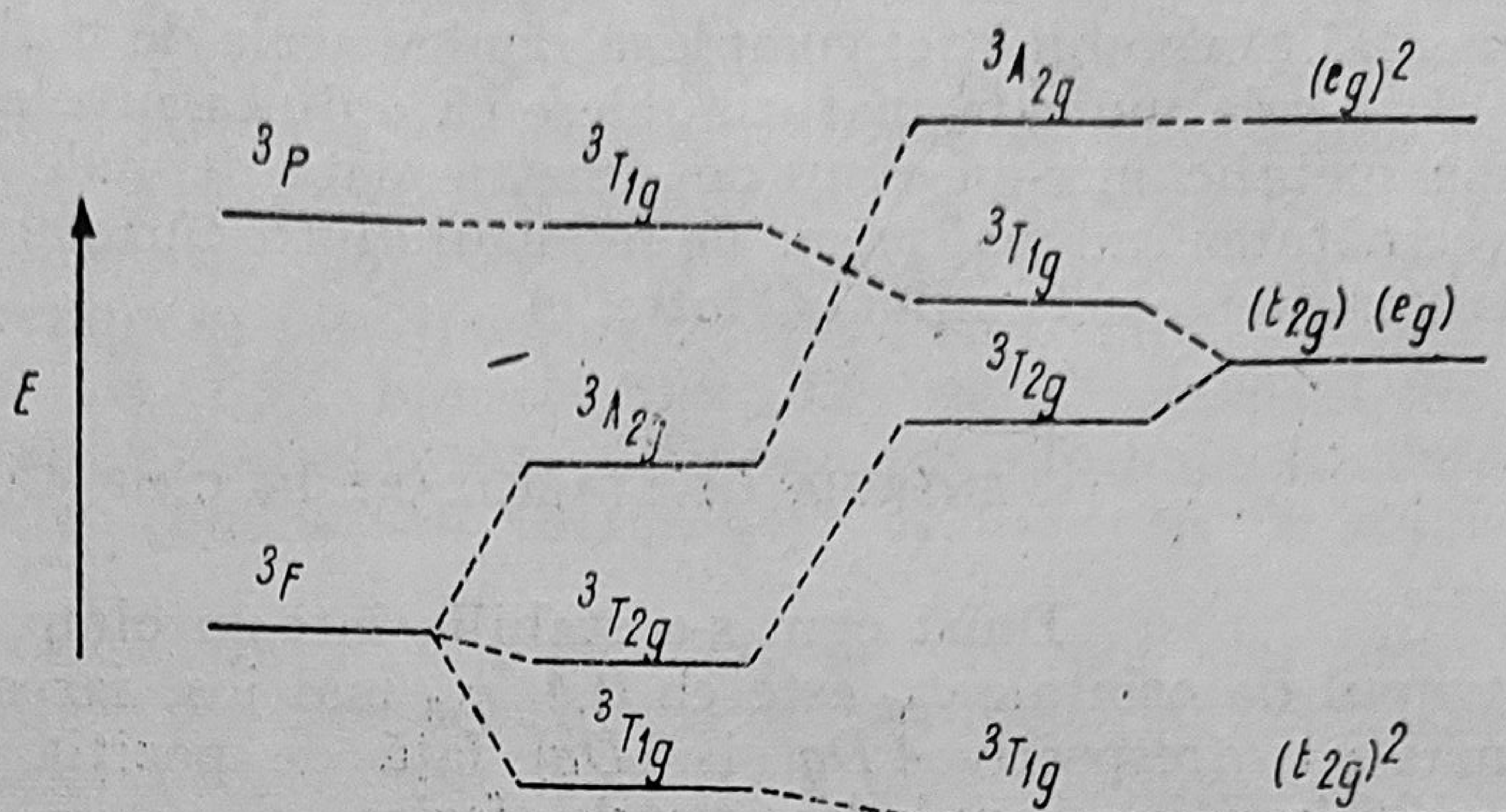


Fig. 11. Termenii triplet ai configurației $3d^2$ într-un cîmp octaedric; la stînga ordinea nivelelor în cîmp slab, la dreapta nivelele în cîmp puternic.

sistemului în care se realizează un cîmp slab. Din această cauză, combinațiile complexe în care se realizează un cîmp slab se mai numesc combinații complexe cu spin înalt sau spin liber, iar cele în care se realizează un cîmp puternic, combinații complexe cu spin jos sau spin cuplat.

În realitate, pentru simetria octaedrică, diferențierea în cele două tipuri de combinații se referă la configurațiile d^4, d^5, d^6 și d^7.

Pentru celelalte configurații ale ionului central, multiplicitatea și simetria, prevăzute pentru stările fundamentale, sînt aceleași atît în cazul cîmpului slab cît și al cîmpului puternic. Această comportare se explică prin faptul că numai pentru configurațiile menționate, numărul de electroni din orbitalele atomice distorsionate este diferit pentru cele două cazuri limită.

Pentru o definire mai precisă a noțiunilor de cîmp puternic și cîmp slab este necesar să se stabilească raportul în care se găsește ca mărime potențialul cîmpului liganzilor, V, față de alte efecte de perturbare, și anume repulsia interelectronică și cuplarea spin-orbită.

Ținînd seama de mărimile acestor acțiuni perturbatoare, cîmpul slab poate fi definit ca reprezentînd cazul în care scindarea termenilor este mică în comparație cu separările între termeni. Cîmpul puternic corespunde cazului în care scindarea termenilor este mai mare decît separarea între termenii de multiplicitate diferită în ionul liber.

O astfel de situație este realizată, în general, numai în acele sisteme în care legătura metal-ligand are un caracter covalent considerabil, ceea ce este în special cazul pentru ionii metalici $4d$ și $5d$. Pentru elementele din seria $3d$, această situație poate fi realizată numai dacă ionul metalic central este într-o stare de valență înaltă.

Cazurile în care potențialul cîmpului creat de liganzi și energia repulsiei interelectronice sînt de același ordin de mărime, sînt considerate ca repre-

zentînd cîmpuri de tărie intermediară. În astfel de cazuri, termenul fundamental al combinației complexe rămîne acela de multiplicitate maximă.

Din cele indicate mai sus reiese că ordinea nivelelor energetice ale unui ion metalic într-un cîmp de simetrie dată depinde de tăria interacției cu vecinătatea sau mai precis de raportul dintre tăria acestei interacții și tăria interacției electronilor d între ei.

e. ENERGIA DE STABILIZARE ÎN CÎMP CRISTALIN

După cum s-a stabilit într-un cîmp de simetrie octaedrică grupul de orbitale t_{2g} este cu 0,4 $\triangle_0$ mai jos, iar orbitalele e_g cu 0,6 $\triangle_0$ mai sus (respectiv $4\,Dq$ și $6\,Dq$) față de poziția relativă a grupului de orbitale d în cîmpul de simetrie sferică.

Aceasta înseamnă că într-un cîmp de simetrie octaedrică, termenul fundamental al ionului Ti^{3+}, este situat cu 0,4 $\triangle_0$ mai jos față de termenul D al ionului liber.

Cu alte cuvinte, pentru cazul unui singur electron d, valoarea 0,4 $\triangle_0$ reprezintă cîștigul de energie realizat la formarea combinației complexe, ca urmare a scindării termenilor. Aceasta este energia de stabilizare în cîmp cristalin.

Combinația complexă considerată apare astfel cu $0{,}4\triangle_0$ mai stabilă decît se prevedea pe baza modelului electrostatic simplu necuantic.

Efectul de stabilizare al cîmpului cristalin are un rol important în determinarea unor proprietăți ale acestor combinații.

Dacă se cunoaște parametrul de scindare $10Dq$, energia de stabilizare se poate calcula ușor, ținînd seama de faptul că fiecare electron t_{2g} stabilizează sistemul prin $-4Dq$ și fiecare electron e_g destabilizează sistemul prin $+6Dq$.

În tabela de mai jos sînt date energiile de stabilizare în cîmp cristalin pentru sistemele d^n în cîmp slab și în cîmp puternic (în paranteză este trecut numărul electronilor care trebuie împerecheați).

Tabela 6

Energiile de stabilizare în cîmp cristalin pentru combinații complexe octaedrice d^n

		Cîmp slab	Cîmp puternic
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}	$0Dq$	$0Dq$
d^1	Ti^{3+}, U^{4+}	4	4
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	8	8
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	12	12
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	6	16 (1)
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Os^{3+}	0	20 (2)
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ir^{3+}	4	24 (2)
d^7	Co^{2+}, Ni^{3+}, Rh^{2+}	8	18 (1)
d^8	Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}	12	12
d^9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	6	6
d^{10}	Cu^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}	0	0

Din această tabelă se poate vedea că energia de stabilizare în cîmp cristalin depinde de distribuția electronilor în cele două nivele t_{2g} și e_g adică

de natura cîmpului. Puternic stabilizate sînt sistemele octaedrice d^6, pentru care energia de stabilizare se ridică la 24 Dq, din care trebuie să se scadă energia necesară împerecherii celor doi electroni. Dacă se ţine seama de valoarea acesteia din urmă şi se apreciază valoarea $10Dq$ din date spectrale se stabileşte, pentru combinaţia $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ un cîştig de energie de circa 40 kcal. Combinaţiile complexe ale cromului trivalent sînt stabilizate prin 12 Dq atît în cîmp slab cît şi în cîmp puternic, fără să fie necesară nici o împerechere de electroni. Folosind pentru $10Dq$ valoarea obţinută din date spectrale, se ajunge pentru combinaţia $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ la o energie de stabilizare de 57 kcal.

Din discutarea teoriei cîmpului cristalin se desprinde în mod clar ideea, că limitele de aplicabilitate ale acesteia la studiul combinaţiilor complexe sînt stabilite de premisele ei fundamentale ca şi de ipotezele suplimentare făcute pentru simplificarea calculelor.

Imposibilitatea de a descrie, pe baza acestei teorii, interacţiunea covalentă, limitează sfera ei de aplicabilitate la aşa zisele combinaţii complexe „ionice".

Există însă dovezi experimentale, care arată că şi în combinaţiile complexe, în care legătura poate fi considerată predominant ionică, cum este cazul combinaţiilor $[CoF_6]^{3-}$ sau $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, are loc o acoperire — deşi într-o măsură mică, totuşi importantă — a orbitalelor metalului şi ligandului.

Datele spectrale r.p.e. şi r.m.n. procură o dovadă directă în acest sens. Pe această cale s-a stabilit că densitatea de spin a electronilor d are o valoare finită la atomii ligandului; cu alte cuvinte că are loc o adevărată delocalizare a acestor electroni în orbitalele ligandului.

Din datele spectrale existente pentru diferite sisteme, se pot face chiar unele aprecieri numerice referitoare la mărimea acestei contribuţii. S-a apreciat astfel că timpul petrecut de un electron d în orbitalele ligandului în specii ca $[MnF_6]^{4-}$ (în MnF_2) şi $[Ir\,Cl_6]^{2-}$, de exemplu, este de aproximativ 2—5% pe atom ligand. Se ajunge astfel la concluzia că orbitalele d au numai aproximativ $80 \pm 10\%$ caracter d şi 10—30% caracter de orbitale ale ligandului.

Aceasta înseamnă că electronii magnetogeni ai unor astfel de sisteme se deplasează într-o orbitală moleculară, care se extinde asupra întregii molecule. Datorită acestui fapt, o descriere pe baza unei scheme de orbitale moleculare este mai aproape de realitate decît este descrierea pe baza teoriei cîmpului cristalin.

4. TEORIA CÎMPULUI LIGANZILOR — T.C.L.

Van Vleck a observat că partea lucrării lui Bethe, care se referă la consecinţele calitative ale efectului exercitat de vecinătatea unui cation într-o reţea cristalină — adică partea de simetrie — rămîne în întregime valabilă dacă partea de calcul se schimbă de la o tratare pur electro-

statică la o tratare care admite existenţa unei oarecare legături chimice între ionul metalic şi vecinii lui. În acest caz, orbitalele cu care trebuie să se opereze nu vor mai fi orbitale pure ale metalului, ceea ce aduce după sine expresii mai complicate pentru energiile sistemului considerat. Cu toate acestea, dacă caracterul covalent al legăturii metal-ligand este relativ redus, energiile vor fi date practic de ecuaţii identice în formă celor care apar în teoria cîmpului cristalin. Această teorie modificată a cîmpului cristalin care admite că între ionul metalic central şi vecinii lui există o oarecare interacţie covalentă ca şi o interacţie electrostatică, este teoria cîmpului liganzilor.

T.C.L. reprezintă o generalizare a teoriei cîmpului cristalin. Acest lucru reiese în primul rînd din faptul, că spre deosebire de teoria cîmpului cristalin, în limitele căreia combinaţiile complexe sînt tratate pornind de la premisa unor interacţii electrostatice şi de metoda legăturii de valenţă în care se porneşte de la premisa unor legături covalente, în T.C.L., nu este necesar să se facă nici o ipoteză asupra caracterului legăturii metal-ligand. Acest lucru face din teoria cîmpului liganzilor, teoria cea mai indicată pentru studiul combinaţiilor complexe.

În sensul celor indicate mai sus, teoria cîmpului cristalin poate fi privită ca un caz limită al T.C.L., anume cazul în care acoperirea între orbitalele atomice ale ionului metalic central şi ale liganzilor a devenit zero.

Caracterul mult mai general al T.C.L. reiese de asemenea din modul în care în limitele acestei teorii se recunoaşte, rolul liganzilor în interacţia metal-ligand.

Dacă în teoria cîmpului cristalin, singurul rol al liganzilor este de a produce un „cîmp cristalin" care determină scindarea termenilor ionului metalic central, teoria cîmpului liganzilor recunoaşte într-o măsură mult mai mare prezenţa liganzilor.

Această teorie ţine seama atît de configuraţia electronică a liganzilor cît şi de modificările acestei configuraţii în urma coordinării. Spre deosebire de teoria cîmpului cristalin în care atomii şi grupele de atomi îşi păstrează individualitatea în combinaţia complexă, suferind numai unele perturbaţii, datorită interacţiei cu liganzii, în T.C.L, combinaţia complexă e considerată ca un tot unitar, în care părţile componente îşi pierd individualitatea. Cu alte cuvinte, din punctul de vedere al acestei teorii, unitatea structurală pentru funcţia de undă este ionul complex în întregime şi nu ionul central singur. Datorită dificultăţilor de calcul excepţional de mari, găsirea unei astfel de funcţii ψ, adică rezolvarea exactă a ecuaţiei lui Schrödinger pentru sistemul reprezentat de combinaţia complexă este în realitate imposibilă fără admiterea anumitor simplificări.

Dintre acestea cea mai importantă este aşa-numita aproximaţie unielectronică, care presupune că fiecare electron se deplasează independent în cîmpul creat de ceilalţi electroni şi de nucleele sistemului. Funcţia de undă a unei astfel de stări unielectronice, care descrie sistemul considerat, se extinde asupra întregului sistem, devenind astfel o orbitală moleculară.

Cu alte cuvinte se ajunge la concluzia că la baza teoriei cîmpului liganzilor stă ideea orbitalelor moleculare.

O simplificare considerabilă a calculelor se poate realiza de asemenea prin folosirea proprietăților de simetrie ale sistemului respectiv. Fără considerarea acestor proprietăți, efectuarea practică a calculelor devine aproape imposibilă.

Din aceste considerații generale se desprind premisele fundamentale ale T.C.L., premise care pot fi formulate în modul următor:

— T.C.L. se bazează pe metoda orbitalelor moleculare;
— pentru efectuarea calculelor se folosesc proprietățile de simetrie ale sistemului;
— în T.C.L. nu se face nici o ipoteză asupra caracterului legăturii metal-ligand.

În cele ce urmează vor fi dezvoltate acele aspecte ale T.C.L. necesare pentru determinarea structurii electronice a combinațiilor complexe și pentru interpretarea altor proprietăți generale ale acestora.

Una din premisele fundamentale ale T.C.L. stabilește că în limitele acestei teorii stările electronilor într-o combinație complexă se studiază cu ajutorul metodei orbitalelor moleculare.

Această metodă pornește de la ideea că într-un sistem poliatomic, orbitalele se extind asupra întregului sistem, ceea ce înseamnă că electronii care ocupă aceste orbitale, pot fi delocalizați peste întreaga moleculă. Cu alte cuvinte, în conformitate cu această teorie trebuie găsite orbitale, care să îndeplinească pentru molecule, aceeași funcție ca și orbitalele *s*, *p*, *d* etc., pentru atomi.

Teoria nu exclude fără îndoială posibilitatea unei legături localizate — care ar reprezenta un caz special al acesteia — dar localizarea legăturilor nu constituie o premisă pentru această teorie, așa cum se întîmplă în teoria legăturii de valență. O astfel de situație apare în cazul în care o orbitală atomică dată se acoperă în mod apreciabil numai cu o singură altă orbitală atomică. Perechea respectivă de orbitale atomice poate fi privită ca formînd o orbitală moleculară localizată, care cuprinde doi electroni. Această situație ar corespunde unei legături chimice în concepția obișnuită. În cazurile în care însă o orbitală atomică acoperă orbitale atomice ale mai multor atomi diferiți, se obține o orbitală moleculară (O.M.) mult mai extinsă.

Dacă se cunosc toate O.M. ale sistemului, cu ajutorul lor se pot determina proprietățile lui fundamentale. Cu alte cuvinte din punctul de vedere al acestei teorii, problema fundamentală este determinarea O.M. ale sistemului.

În cele ce urmează se va arăta în mod schematic fără dezvoltarea părții de calcul, cum ar putea fi rezolvată o astfel de problemă, în general și în cazul combinațiilor complexe, în special.

Pentru a construi funcțiile de undă ale orbitalelor moleculare, în cazul unui sistem oarecare se folosește așa-numita metodă de combinare liniară a orbitalelor atomice. Pentru aceasta se presupune că la formarea O.M. participă numai electronii exteriori, de valență, sau o parte din acești electroni. Electronii nivelelor interioare rămîn în orbitalele lor atomice individuale, fiind în general, puțin afectați de formarea moleculei. Elec-

tronii dintr-o O.M. dată se găsesc cu anumită probabilitate la fiecare dintre atomii, care participă la formarea ei. Cu toate acestea cînd un astfel de electron se găseşte în apropierea unui atom dat, mişicarea lui va fi determinată aproape în întregime de interacţiile lui cu nucleul şi electronii nivelelor interioare ale acelui atom - interacţiile cu ceilalţi atomi ai moleculei mult mai îndepărtaţi fiind relativ neimportante. Datorită acestui fapt este de aşteptat ca în vecinătatea unui atom dat, O.M. ale unui molecule să se asemene cu una din orbitalele lui atomice.

Pe baza acestor considerente se ajunge la concluzia că o O.M. se poate reprezenta sub forma unei combinaţii liniare a orbitalelor atomice, anume:

$$\Psi=\sum_{i} a_i \psi_i$$

unde ψ_i este o orbitală atomică, concentrată pe atomul i, iar a_i sînt coeficienţii numerici care indică contribuţia relativă a diverselor orbitale atomice la orbitala moleculară considerată.

Problema găsirii O.M. unielectronice ale unui astfel de sistem se reduce la rezolvarea ecuaţiei seculare a sistemului considerat, care, în general, reprezintă o ecuaţie algebrică de gradul n — unde n este numărul de atomi care participă la formarea O.M. — în raport cu E (energia). Pentru combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie patru şi şase, ecuaţia care trebuie rezolvată pentru determinarea energiei orbitalelor moleculare reprezintă o ecuaţie algebrică, de gradul 5, respectiv 7 în raport cu E. După cum se ştie însă rezolvarea unei ecuaţii algebrice de gradul n, în care $n>4$ constituie o problemă foarte dificilă în matematica aplicată.

Cu alte cuvinte, fără ipoteze suplimentare, aplicarea metodei O.M. la combinaţii complexe nu este în general posibilă.

În asemenea cazuri, o simplificare considerabilă a calculului se poate realiza, folosind proprietăţile de simetrie ale sistemului, mai ales dacă molecula respectivă posedă o simetrie înaltă. Fără considerarea acestor proprietăţi, efectuarea calculelor ar fi practic imposibilă. În acest sens, după cum a observat Van Vleck, ipoteza despre simetria sistemului este una din ipotezele principale ale T.C.L.

Importanţa mare a proprietăţilor de simetrie ale sistemului, în rezolvarea unor probleme de acest gen, constă în faptul că pe baza teoriei grupurilor se poate arăta cum simetria sistemului determină simetria orbitalelor moleculare, care se pot forma din orbitalele ligandului şi ale ionului metalic central. Pe baza aceleiaşi teorii se stabileşte că pentru formarea O.M. se pot combina numai orbitale de aceeaşi simetrie, ale ionului metalic central şi ale liganzilor.

Pentru o combinaţie complexă octaedrică, o orbitală moleculară poate fi reprezentată de următoarea combinaţie liniară:

$$\Psi=a\psi_0+\sum_{i=1}^{6} a_i\psi_i \text{ sau } \Psi=a\,\psi_0+b\Phi,$$

unde ψ_0 este orbitala atomică a ionului metalic central, Ψ_i este orbitala atomică a ligandului i, iar Φ reprezintă orbitala moleculară a sistemului celor şase liganzi.

Pe baza celor discutate mai sus se pot indica acum etapele care trebuie considerate pentru construirea orbitalelor moleculare ale unei combinații complexe.

Aplicarea metodei orbitalelor moleculare la aceste sisteme începe prin clasificarea funcțiilor de undă ale orbitalelor atomice, în conformitate cu simetria sistemului considerat.

Se stabilește apoi care sînt orbitalele atomice ale metalului și liganzilor care participă la formarea O.M. În funcție de natura acestor orbitale atomice se pot distinge două cazuri, și anume: dacă se consideră numai interacția σ, rezultatul va fi formarea O.M. descrise ca O.M.σ, dacă se consideră interacția π, O.M. obținute în acest caz sînt descrise ca O.M.π. Datorită acestui fapt este necesar să se stabilească care funcții atomice pot servi ca funcții σ și care ca funcții π. Pentru sistemul de liganzi trebuie să se stabilească combinațiile liniare ale orbitalelor atomice, care pot participa la formarea O.M. σ și π.

Dacă fiecare orbitală atomică ψ_i a liganzilor e simetrică față de linia de legătură $M-L_i$, atunci orbitala moleculară a liganzilor ca și O.M. a sistemului sînt de tip σ. Dacă însă ψ_i are un plan nodal care trece prin linia de legătură, atunci atît O.M. a liganzilor cît și O.M. a combinației este de tip π.

Din combinarea liniară a orbitalelor ionului metalic central și orbitalelor moleculare ale liganzilor, de aceeași simetrie, definite mai sus, se obțin O.M. liante și antiliante ale sistemului considerat.

a. ORBITALE MOLECULARE σ

Într-o combinație complexă octaedrică, în care atomii donori al liganzilor nu au orbitale π disponibile, de exemplu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, se formează numai O.M.σ, a căror funcție de undă poate fi reprezentată prin:

$$\Psi = a\psi_0 + b\Phi$$

După cum s-a menționat, simetria unui sistem determină simetria termenilor moleculari respectivi. În felul acesta se stabilește că pentru o combinație complexă octaedrică cu liganzi identici, care aparține grupului de simetrie Oh, sînt posibile următoarele tipuri de termeni moleculari: A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, E_g, E_u, T_{1g}, T_{1u}, T_{2g}, T_{2u}. Aceasta înseamnă că orbitalele moleculare ale unei combinații complexe octaedrice trebuie să aparțină unuia din aceste tipuri de simetrie. Pentru aceasta toți termenii din expresia O.M. trebuie să aparțină aceluiași tip de simetrie, adică atît ψ_0 cît și Φ trebuie să aibă aceleași proprietăți de simetrie, determinate de simetria orbitalei moleculare. Fiind stabilite tipurile de simetrie cărora trebuie să aparțină O.M.σ într-o combinație complexă octaedrică, se determină apoi folosind metoda teoriei grupurilor proprietățile de simetrie ale orbitalelor atomice, ale ionului metalic central și ale orbitalelor moleculare σ, ale liganzilor.

S-a arătat (p. 45) ce devin orbitalele atomice s, p, d.... într-un cîmp de simetrie octaedrică.

Calculele efectuate pentru determinarea combinărilor liniare ale orbitalelor atomice σ ale liganzilor care posedă simetria cerută de grupul octaedric (O_h) conduc la concluzia că aceste O.M. aparţin următoarelor tipuri de simetrie: A_{1g}, T_{1u} şi E_g.

Datorită acestui fapt, orbitalele atomice ale ionului metalic central, care pot participa la formarea O.M.σ într-o combinaţie complexă octaedrică sînt: orbitala s (care în aceste condiţii devine a_{1g}), cele trei orbitale $p(t_{1u})$ şi orbitalele $d_{x^2-y^2}$ şi $d_{z^2}(e_g)$. Într-o combinaţie complexă octaedrică, orbitalele atomice $d\varepsilon(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ nu pot participa la formarea O.M.σ. ele pot participa însă la formarea O.M.π ale unei astfel de combinaţii;

Din fiecare pereche de funcţii ψ_0 şi Φ, care răspund condiţiilor menţionate mai sus, — se pot forma două combinaţii liniare independente Ψ şi Ψ^*, ambele putînd servi ca O.M. ale sistemului:

$$\Psi = a\psi_0 + b\Phi$$
$$\Psi^* = a^*\psi_0^* - b^*\Phi^*$$

Orbitalele moleculare reprezentate prin Ψ, numite orbitale moleculare liante, sînt mai stabile decît oricare din orbitalele atomice care se combină; orbitalele moleculare reprezentate prin Ψ^* — orbitalele moleculare antiliante — sînt mai puţin stabile.

Cu alte cuvinte pentru o combinaţie complexă octaedrică de simetrie O_h se vor obţine — prin combinarea orbitalelor atomice ale ionului central şi a orbitalelor moleculare ale liganzilor — şase O.M. liante cu simetriile A_{1g}, E_g şi T_{1u} şi şase O.M. antiliante de aceeaşi simetrie.

Dacă într-o combinaţie complexă, liganzii posedă orbitale π disponibile, în sistemul respectiv este posibilă formarea O.M.π. În aceste cazuri trebuie să se ţină seama de faptul că orbitalele atomice t_{2g}, rămase neliante în urma interacţiei σ, formează cu orbitalele moleculare ale liganzilor de aceeaşi simetrie, O.M.π.

Deoarece legăturile realizate prin intermediul orbitalelor π sînt de obicei mult mai slabe decît cele realizate prin intermediul orbitalelor σ, în multe cazuri aceste legături π pot fi neglijate, în schema respectivă de legătură, considerîndu-se numai interacţia σ.

În aceste condiţii, orbitalele π sînt tratate ca neliante.

b. CONFIGURAŢIA ELECTRONICĂ A COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Pentru construirea unei diagrame a nivelelor de energie, pe baza căreia să fie posibilă discutarea configuraţiei electronice a combinaţiilor complexe, este necesar să se cunoască repartiţia energetică relativă a O.M. Deoarece calcule complete sînt, în general, destul de greoaie, pentru rezolvarea calitativă a acestei probleme se pot folosi şi cîteva consideraţii generale. Pentru aceasta se consideră în cele ce urmează cazul unei combinaţii

complexe octaedrice, de simetrie O_h, presupunînd numai legăturile σ. Pentru un ion central din prima serie tranziţională, orbitalele atomice care participă la formarea O.M.σ sînt, după cum se ştie $3\,d_\gamma$, $4\,s$ şi $4p$, pentru care din datele spectrale se stabileşte următoarea ordine energetică $3\,d$, $4\,s$, $4\,p$.

Datorită acestui fapt se poate prevedea că O.M. liante a_{1g} şi t_{1u} formate de orbitalele atomice $4\,s$ şi $4\,p$ ale ionului metalic central vor fi mai stabile decît O.M. e_g, care rezultă din orbitalele atomice $3\,d$. Această ordine relativă a O.M. este justificată de faptul că orbitalele atomice $4\,s$ şi $4\,p$, fiind exterioare, pot interacţiona mai bine cu liganzii, realizînd astfel o acoperire mai mare, în timp ce orbitalele $3\,d$, fiind întrucîtva ecranate, interacţionează mai slab. Cu alte cuvinte este de aşteptat ca dintre O.M. liante, cele mai puţin stabile să fie orbitalele e_g, iar dintre O.M. antiliante, orbitalele e_g să fie cele mai stabile.

Pe baza acestor consideraţii, schema indicată în figura 12 poate fi privită ca schema cea mai probabilă pentru formarea O.M. ale unei combinaţii complexe octaedrice.

Pentru construirea unei astfel de diagrame a nivelelor de energie, orbitalele atomice ale ionului metalic sînt trecute la stînga în ordinea crescîndă a energiei lor, iar nivelele de energie ale ligandului liber sînt indicate la dreapta schemei. Deoarece după cum s-a menţionat, orbitalele t_{2g} nu participă la formarea O.M.σ, rămînînd neliante, energia lor nu se schimbă. Deşi această diagramă nu se bazează pe un calcul fundamental, reprezentînd numai o schemă calitativă a nivelelor de energie ale orbitalelor moleculare, ea concordă cu datele experimentale. Poziţia reciprocă a orbitalelor liante a_{1g} şi t_{1u} nu este cunoscută cu siguranţă, dar acest lucru nu are importanţă pentru scopul urmărit. De asemenea este nesigură ordinea orbitalelor moleculare antiliante a_{1g} şi t_{1u} şi foarte probabil că această ordine variază de la combinaţie la combinaţie.

În ceea ce priveşte caracterul O.M. astfel formate se pot face următoarele aprecieri generale. Dacă orbitalele ligandului sînt mai stabile decît orbitalele ionului metalic, orbitalele moleculare liante au caracter de orbitale

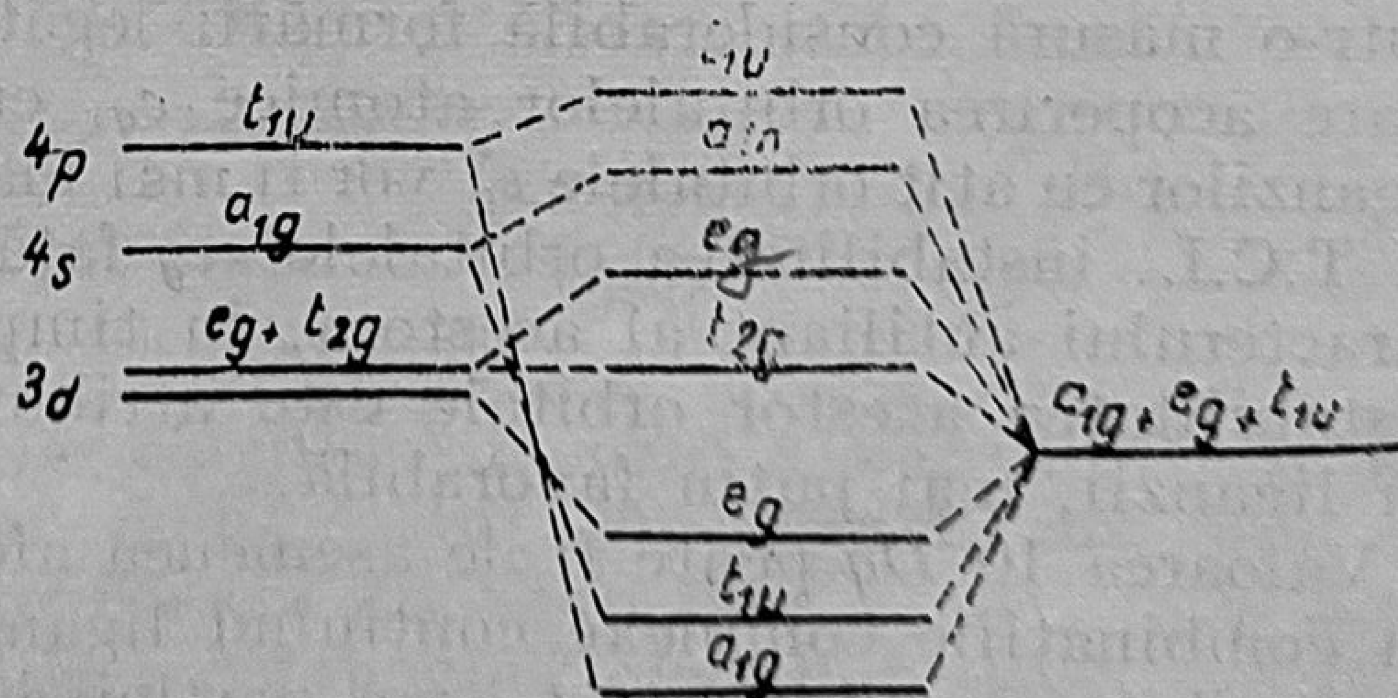


Fig. 12. Schema orbitalelor moleculare ale unei combinaţii complexe octaedrice.

ale ligandului, iar orbitalele moleculare antiliante au caracter de orbitale ale metalului.

Aceasta este o consecință a regulii după care cea mai mare contribuție la o orbitală moleculară revine componentei de energie mai apropiată.

Pentru determinarea configurației electronice a unei combinații complexe trebuie stabilită distribuția electronilor ionului metalic central și ai liganzilor, în orbitalele moleculare ale combinației respective.

Cei 12 electroni ai liganzilor — fiecare participînd cu cîte doi electroni la formarea legăturilor — vor fi distribuiți în cele șase O.M. liante, ceea ce corespunde la șase legături metal-ligand. Pentru electronii d ai ionului metalic central rămîn orbitalele neliante t_{2g} ca și orbitalele moleculare antiliante.

Deoarece numărul acestor electroni este de obicei mai mic decît 10, dintre O.M. antiliante prezintă interes numai orbitalele e_g, cele mai joase (orbitalele t_{2g} și e_g^* pot conține 10 electroni).

Cu alte cuvinte se ajunge la o situație întru totul analogă celei întîlnite la tratarea combinațiilor complexe pe baza teoriei cîmpului cristalin, unde același număr de electroni trebuia repartizat între orbitalele t_{2g} și e_g. Deosebirea constă numai în faptul că în timp ce în teoria cîmpului cristalin aceste nivele reprezintă orbitale atomice ale ionului metalic central, în teoria cîmpului liganzilor, acestea (e_g^*) reprezintă orbitale moleculare. Aceasta înseamnă că imaginea calitativă a scindării, obținută în teoria cîmpului cristalin rămîne valabilă și în T.C.L.

După cum se știe, diferența de energie între orbitalele e_g și t_{2g} este reprezentată în teoria cîmpului cristalin prin parametrul de scindare 10 $Dq(\Delta)$. În T.C.L., mărimea 10 Dq trebuie să fie interpretată ca diferența de energie între nivelul t_{2g} și nivelul energetic imediat superior acestuia, adică orbitalele antiliante e_g^*. De aceea, formal, pare că acest caz nu se deosebește de modelul legăturii „ionice". Cu toate acestea, cauzele care determină energia de separare între orbitalele t_{2g} și e_g^*, pe de o parte, t_{2g} și e_g pe de altă parte, sînt foarte diferite. Pe baza teoriei cîmpului cristalin, scindarea apare ca o consecință a repulsiei electrostatice, exercitată de liganzi asupra electronilor d ai ionului central. T.O.M. atribuie această scindare într-o măsură considerabilă formării legăturii covalente. Cu cît este mai mare acoperirea orbitalelor atomice e_g, cu orbitalele corespunzătoare ale liganzilor cu atît orbitalele e_g^* vor fi mai înalte în energie. Cu alte cuvinte, în T.C.L. instabilitatea orbitalelor e_g față de orbitalele t_{2g} este atribuită caracterului antiliant al acestora, în timp ce în teoria cîmpului cristalin instabilitatea acestor orbitale este atribuită unei interacții electrostatice cu liganzii, mai puțin favorabilă.

Valoarea 10 Dq poate fi de asemenea afectată de formarea legăturilor π. În combinațiile complexe conținînd liganzi ca CN^- — care au orbitale π disponibile, — orbitalele t_{2g} pot participa la formarea legăturilor. Aceasta înseamnă că electronii t_{2g} sînt parțial transferați la ligand, proces care conduce la scăderea energiei orbitalelor t_{2g} și în consecință la creșterea valorii parametrului de scindare (10 Dq).

Din cele indicate mai sus reiese că valoarea acestui parametru (10 Dq) este într-un mod considerabil sensibilă la modificări în starea de legătură.

Schema orbitalelor moleculare reprezentată în figura 12 este o schemă monoelectronică, obținută fără să se ia în considerare interacția dintre electroni. Luarea în considerare a acestor interacții poate conduce la situații asemănătoare celor observate la distribuția electronilor după stări monoelectronice în atomi, anume la completarea unor nivele mai ridicate, înaintea altora mai joase.

Pe baza diagramei nivelelor de energie indicată mai sus, pot fi explicate proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe. Formarea unei combinații de tip spin-înalt sau spin-jos depinde de energia de separare între orbitalele d neliante și O.M. antiliante e_g, ca și de energia cerută pentru împerecherea spinilor, adică de raportul în care se găsesc între ele aceste două energii.

Dacă diferența de energie între orbitalele t_{2g} și O.M. antiliante e_g este mică, distribuția electronilor în cele două nivele se va face conform regulii lui Hund; dacă energia de separare este mare, electronii vor ocupa în mod preferențial orbitalele t_{2g}.

Aceste posibilități vor fi ilustrate în cele ce urmează prin cîteva exemple.

Dacă $n \leqslant 3$ (n fiind numărul de electroni ai ionului metalic central, care trebuie repartizați în aceste nivele), toți electronii se vor găsi în orbitalele t_{2g}, configurația electronică a unui astfel de sistem va fi $(t_{2g})^n$. Pentru combinațiile complexe în care $n=4$, sînt posibile însă două configurații, și anume $(t_{2g})^3\ (e_g^*)^1$ respectiv $(t_{2g})^4$. Realizarea primei configurații conduce la o creștere a energiei sistemului cu Δ (10 Dq), iar realizarea celei de-a doua determină o creștere a energiei sistemului cu π (energia de cuplare a doi electroni). Datorită acestui fapt, realizarea unei configurații sau a celeilalte depinde de raportul celor două mărimi Δ și π.

Dacă $\Delta < \pi$ se va realiza configurația $(t_{2g})^3(e_g^*)^1$, iar dacă $\Delta > \pi$, configurația $(t_{2g})^4$, adică $(t_{2g}\uparrow)^3\ (t_{2g}\downarrow)^1$.

În același mod se poate obține configurația electronică a unei combinații complexe în care $n=5$, pentru cele două cazuri posibile.

Prin analogie cu teoria cîmpului cristalin, cazul:

$$\Delta > \pi$$

este considerat cazul cîmpului tare, iar cazul:

$$\Delta < \pi$$

este cazul cîmpului slab.

Prin urmare pentru combinațiile complexe în care $n > 3$, configurațiile electronice, corespunzătoare celor două cazuri considerate, nu coincid. Pentru combinațiile în care se realizează un cîmp tare, spinul total este mai mic decît pentru combinațiile corespunzînd cîmpului slab.

Datorită acestui fapt, combinațiile complexe pentru care $\Delta > \pi$ se mai numesc — ca și în cazul teoriei cîmpului cristalin — combinații complexe cu spin-jos, iar cele pentru care $\Delta < \pi$, combinații complexe cu spin-înalt.

[1] B e t h e, H. *Annalen der Physik*, 3, 133, (1929).

B e r s u k e r, I. B. şi A b l o v, A. V. *Legătura chimică în combinaţii complexe*, Chişineu, 1962, p. 20–86

O r g e l, L. *An introduction to transition-metal chemistry. Ligand Field Theory*, London, New York, 1962, p. 18–41

B a s o l o F. şi P e a r s o n, R. G. *Mechanism of inorganic reactions*, New York, London, 1958, p. 34–91.

C o t t o n, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, New York, London Interscience Publishers, 1964, p. 183–205.

L e w i s, J. şi W i l k i n s, R. G. *Modern Coordination Chemistry*, New York Interscience Publishers, 1964, p. 229–243.

PARTEA A DOUA

STEREOCHIMIA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Stereochimia combinaţiilor complexe reprezintă una din cele mai importante probleme ale acestor combinaţii. În capitolul referitor la legătura chimică în combinaţii complexe s-a arătat contribuţia diverselor metode teoretice, la determinarea stereochimiei lor. Cu toate acestea, problema stereochimiei acestor combinaţii nu poate fi considerată încă complet rezolvată, pe baza teoriilor electronice cuantice.

Datele experimentale existente indică o varietate destul de mare de structuri. Astfel pentru combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie doi s-a stabilit o structură liniară, pentru combinaţiile cu număr de coordinaţie patru s-a stabilit o structură plan-pătrată sau tetraedrică, pentru numărul de coordinaţie cinci o structură bipiramidă trigonală sau prismă pătrată, pentru numărul de coordinaţie şase o structură octaedrică, iar pentru numărul de coordinaţie opt o structură antiprismă pătrată sau dodecaedru.

Cu toată această varietate de numere de coordinaţie şi în consecinţă de structuri, frecvenţa relativă cea mai mare revine combinaţiilor complexe cu numere de coordinaţie patru şi şase.

Este de asemenea important de menţionat că în funcţie de condiţiile de obţinere şi de natura liganzilor, un ion metalic dat poate forma combinaţii complexe cu diferite geometrii. Un exemplu în acest sens este ionul de nichel bivalent pentru care au fost caracterizate combinaţii complexe octaedrice, pentacoordinate ca şi un număr mare de combinaţii cu număr de coordinaţie patru, tetraedrice sau plan-pătrate.

Dintre multiplele aspecte ale stereochimiei combinaţiilor complexe se va discuta în cele ce urmează, problema devierii simetriei unei astfel de combinaţii de la simetria prevăzută teoretic, unele particularităţi ale combinaţiilor complexe cu stereochimii mai puţin obişnuite, problema echilibrelor configuraţionale întîlnite la combinaţiile complexe tetracoordinate şi izomeria combinaţiilor complexe.

Stereochimia combinaţiilor complexe reprezintă una din cele mai importante probleme ale acestor combinaţii. În capitolul referitor la legătura chimică în combinaţii complexe s-a arătat contribuţia diverselor metode teoretice, la determinarea stereochimiei lor. Cu toate acestea, problema stereochimiei acestor combinaţii nu poate fi considerată încă complet rezolvată, pe baza teoriilor electronice cuantice.

Datele experimentale existente indică o varietate destul de mare de structuri. Astfel pentru combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie doi s-a stabilit o structură liniară, pentru combinaţiile cu număr de coordinaţie patru s-a stabilit o structură plan-pătrată sau tetraedrică, pentru numărul de coordinaţie cinci o structură bipiramidă trigonală sau prismă pătrată, pentru numărul de coordinaţie şase o structură octaedrică, iar pentru numărul de coordinaţie opt o structură antiprismă pătrată sau dodecaedru.

Cu toată această varietate de numere de coordinaţie şi în consecinţă de structuri, frecvenţa relativă cea mai mare revine combinaţiilor complexe cu numere de coordinaţie patru şi şase.

Este de asemenea important de menţionat că în funcţie de condiţiile de obţinere şi de natura liganzilor, un ion metalic dat poate forma combinaţii complexe cu diferite geometrii. Un exemplu în acest sens este ionul de nichel bivalent pentru care au fost caracterizate combinaţii complexe octaedrice, pentacoordinate ca şi un număr mare de combinaţii cu număr de coordinaţie patru, tetraedrice sau plan-pătrate.

Dintre multiplele aspecte ale stereochimiei combinaţiilor complexe se va discuta în cele ce urmează, problema devierii simetriei unei astfel de combinaţii de la simetria prevăzută teoretic, unele particularităţi ale combinaţiilor complexe cu stereochimii mai puţin obişnuite, problema echilibrelor configuraţionale întîlnite la combinaţiile complexe tetracoordinate şi izomeria combinaţiilor complexe.

Capitolul 4

ASIMETRIA INTERNĂ

(Efectul Jahn-Teller)

Simetria combinaţiilor complexe este o proprietate generală a acestora, independentă de natura părţilor lor componente şi de caracterul legăturii metal-ligand.

Datorită acestui fapt, studiul simetriei combinaţiilor complexe se poate face folosind metodele teoriei grupurilor.

În capitolele anterioare s-a stabilit că simetria unei combinaţii complexe are un rol important la determinarea altor proprietăţi fundamentale ale acesteia şi constituie una din premisele principale ale metodelor teoretice folosite în studiul acestor combinaţii.

Fără să se descrie metodele folosite pentru determinarea acestei proprietăţi, în cele ce urmează se va discuta problema devierii simetriei combinaţiilor complexe de la simetria prevăzută teoretic şi consecinţele stereochimice ale acestei devieri.

Pînă acum s-a presupus că numărului de coordinaţie şase îi corespunde un aranjament octaedric regulat al liganzilor. Cu toate acestea, pentru anumite configuraţii d^n ale ionului metalic central, acest lucru nu mai este valabil.

Cu alte cuvinte, pentru a putea stabili în mod riguros stereochimia unei combinaţii complexe, nu este suficient să se cunoască configuraţia electronică a ionului metalic central, numărul lui de coordinaţie, natura cîmpului creat de liganzi —salb sau puternic — ci trebuie să se cunoască de asemenea, posibilitatea devierii de la simetria prevăzută teoretic pentru combinaţia considerată şi dacă este posibil, să se cunoască mărimea absolută a acesteia.

Devierile de la simetria prevăzută pentru o combinaţie complexă de un anumit număr de coordinaţie pot să apară ca urmare a diversităţii liganzilor coordinaţi în jurul ionului metalic central, datorită efectului vecinătăţii chimice asupra dispoziţiei liganzilor în cristal, sau în sfîrşit datorită asimetriei cîmpului ionului central.

Acest ultim fenomen, cunoscut sub denumirea de asimetrie internă sau efect Jahn-Teller, explică — după cum se va arăta în cele ce urmează — de

ce unele combinaţii complexe nu prezintă simetria maximă posibilă, chiar dacă toţi liganzii sînt identici.

Trebuie menţionat că nu toate acţiunile care produc distorsiuni de la structura cu simetrie maximă au fost explicate în mod satisfăcător. Pe lîngă aceasta dacă o moleculă prezintă distorsiune datorită unui efect Jahn-Teller, şi dacă o astfel de distorsiune este stabilită, de exemplu, prin măsurători de raze X nu se poate afirma cu siguranţă că deformarea observată nu este datorită şi altor efecte. Cu toate acestea, pentru combinaţiile complexe cu liganzi identici, în soluţie distorsiunea nu poate fi atribuită decît asimetriei interne.

În cele ce urmează se va discuta — în mod calitativ —, teoria fenomenului de asimetrie internă, adică se va arăta de ce unele configuraţii d^n ale ionului metalic central conduc la devieri de la configuraţia octaedrică sau tetraedrică regulată. Acest fenomen îşi găseşte o fundamentare în teorema cu acelaşi nume Jahn-Teller, după care un sistem poliatomic neliniar, într-o stare electronică degenerată orbital, este nestabil. Un astfel de sistem va suferi o distorsiune care conduce la o simetrie mai scăzută şi la scindarea stării degenerate.

Din această teoremă se desprinde ca o regulă generală faptul că ionii metalelor tranziţionale ale căror stări fundamentale sînt degenerate orbital, formează combinaţii complexe cu simetrie mai scăzută decît cea prevăzută teoretic. De exemplu, în locul combinaţiilor cu simetrie octaedrică se formează combinaţii cu simetrie tetragonală sau rombică. Cu alte cuvinte astfel de sisteme prezintă o instabilitate configuraţională Jahn-Teller.

Această teoremă are o mare importanţă practică pentru înţelegerea structurii unor combinaţii complexe ale ionilor metalelor tranziţionale.

Consideraţiile teoretice ca şi dovezile experimentale care vor fi prezentate în cele ce urmează vor ilustra acest lucru, stabilind că efectul Jahn-Teller care rezultă din degenerarea orbitalelor octaedrice e_g (mai puţin t_{2g}) reprezintă în unele cazuri, un factor important în stereochimia combinaţiilor complexe.

Pentru aprecierea consecinţelor stereochimice ale acestui efect vor fi considerate combinaţiile complexe octaedrice, plan-pătrate şi tetraedrice.

1. COMBINAŢII COMPLEXE OCTAEDRICE

Combinaţiile complexe cu structură hexacoordinată în care ionul metalic central are una din configuraţiile d^0, d^5, d^{10}, adică nivelul d exterior jumătate sau complet ocupat, nu manifestă nici o tendinţă pentru distorsiune.

Aceasta se explică prin faptul că datorită simetriei electrice sferice a nivelelor electronice considerate, un ligand va suferi aceeaşi interacţie electrostatică independent de poziţia lui. Cu alte cuvinte în astfel de sisteme poziţia unui ligand nu este influenţată de electronii d.

Spre deosebire de configurațiile menționate mai sus, ionii metalici centrali, cu nivelul electronic d incomplet ocupat, care nu mai posedă simetrie sferică, pot conduce în unele cazuri la configurații distorsionate.

Deoarece combinațiile complexe ale cuprului bivalent sînt cele mai studiate, din acest punct de vedere, în cele ce urmează se va considera în primul rînd cazul configurației d^9.

După cum se știe, într-un cîmp de simetrie octaedrică, realizat de exemplu într-o combinație complexă de tipul $[CuA_6]^{2+}$, termenul fundamental ^2D al ionului Cu^{2+} se scindează în doi termeni, și anume $^2T_{2g}$ și ^2E_g, fundamental fiind termenul ^2E_g.

Configurația $(t_{2g})^6(e_g)^3$ a ionului Cu^{2+}, într-un astfel de cîmp corespunde unei stări fundamentale dublu degenerate. Această degenerare rezultă din faptul că sînt posibile două atribuiri ale electronilor e_g, și anume: $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$ și $(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2$.

În cazul în care golul în nivelul e_g se găsește în orbitala d_{z^2}, cei doi liganzi situați de-a lungul axei z sînt mai puternic atrași de ionul metalic central, decît cei situați în planul xy. Consecința acestei atracții nesimetrice este o distanță internucleară de echilibru mai mică de-a lungul axei z, decît în planul xy, adică formarea a două legături mai scurte cu liganzii situați în direcția axei z și patru legături mai lungi, cu liganzii din planul xy. Acest lucru este echivalent cu a spune că într-un astfel de sistem, sarcina nucleară a ionului central este mult mai bine protejată în direcțiile x și y (adică în planul xy) decît de-a lungul axei z. Totul se întîmplă ca și cum de-a lungul axei z, ionul metalic central manifestă o electronegativitate mai mare decît în planul xy, cu alte cuvinte că electronegativitatea ionului central prezintă o variație anizotropă.

Dacă golul se găsește în orbitala $d_{x^2-y^2}$, situația este inversă, adică se realizează un octaedru cu patru legături mai scurte (în planul xy) și două legături mai lungi de-a lungul axei z.

Din cele de mai sus rezultă că pentru combinațiile complexe hexacoordinate în care ionul metalic central are configurația d^9, dispoziția octaedrică regulată a liganzilor nu mai corespunde energiei minime a sistemului. În ambele cazuri considerate mai sus, — care reprezintă de fapt primul un octaedru scurtat (turtit) pe o diagonală, al doilea un octaedru alungit de-a lungul unei diagonale — se realizează o simetrie tetragonală.

Cele discutate mai sus pot fi reprezentate schematic folosind diagrama nivelelor de energie ale ionului central cu configurația d^9 într-un cîmp de simetrie octaedrică (fig. 13).

După cum se vede și din figură o configurație cu patru legături scurte în planul xy și două legături lungi de-a lungul axei z conduce la stabilizarea orbitalei d_{z^2} și la destabilizarea orbitalei $d_{x^2-y^2}$. Într-o primă aproximație, stabilizarea unei orbitale este egală cu destabilizarea celeilalte. Ținînd seama de acest lucru se poate aprecia cîștigul de energie orbitală realizat prin distorsiune. Pentru cazul considerat al unei combinații complexe octaedrice, în care ionul metalic central are configurația d^9, energia orbi-

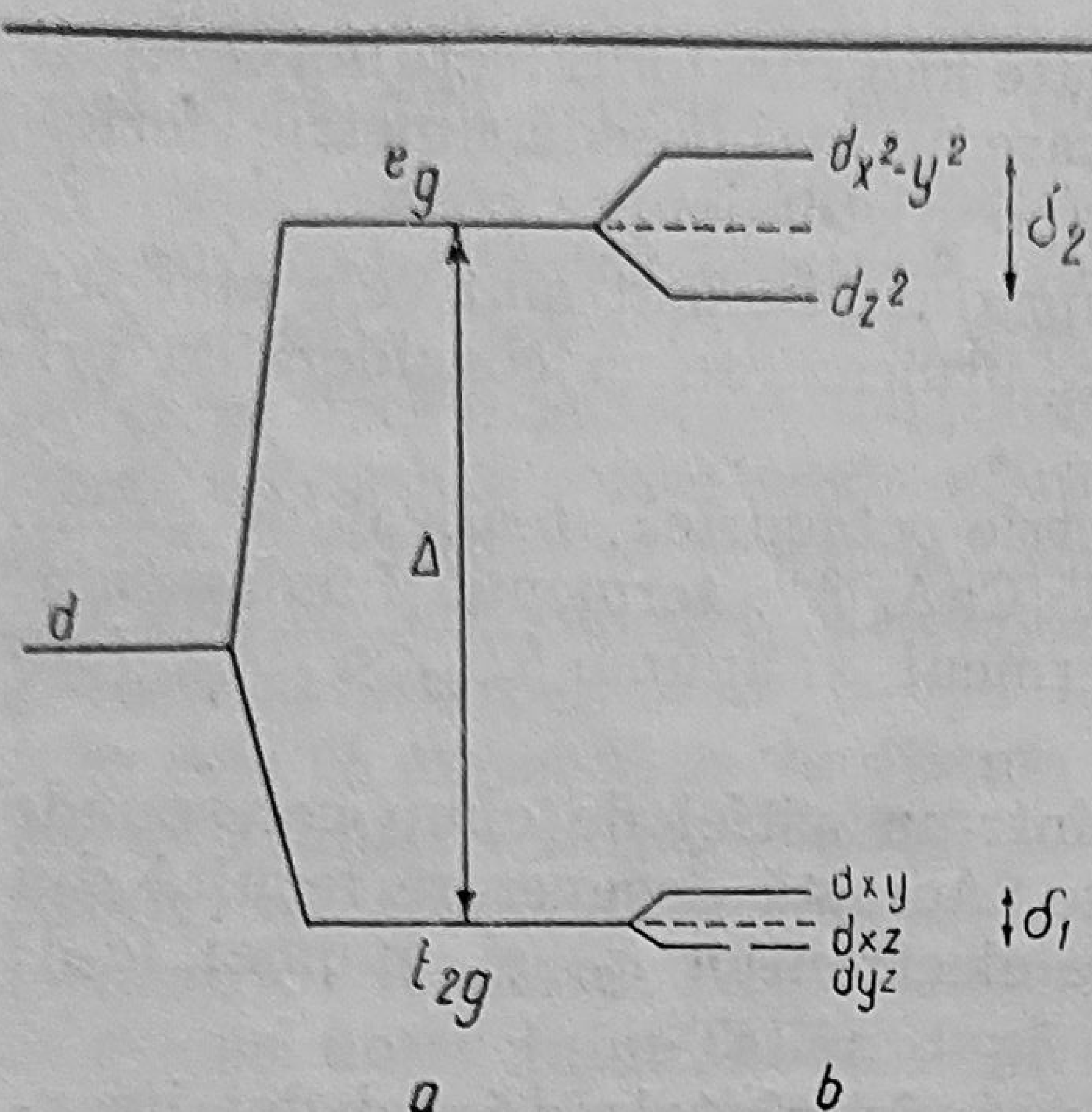


Fig. 13. Scindarea nivelelor energetice *d*: (a) într-un cîmp octaedric regulat; (b) într-un cîmp octaedric distorsionat — care conduce la patru legături scurte în planul *xy* și două legături lungi, de-a lungul axei *z*.

tală a stării fundamentale — apreciată în modul cunoscut — este $-\frac{3}{5}\Delta$ în timp ce energia stării fundamentale a aceluiași ion într-un cîmp octaedric deformat în sensul menționat mai sus este mai mică, și anume $-\frac{3}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta_2$. Cu alte cuvinte, în aceste condiții se realizează un cîștig de energie de $1/2\ \delta_2$.

Pe baza aceleiași diagrame a nivelelor de energie (fig. 13) se poate explica și comportarea ionilor metalici centrali cu alte configurații d^n, într-un cîmp de simetrie octaedrică.

Absența distorsiunii în sistemele în care nivelul electronic *d* exterior este jumătate sau complet ocupat (configurațiile d^5 și d^{10}), menționată mai sus devine acum evidentă.

Starea cea mai stabilă a unui sistem e_g^2 corespunde configurației în care cei doi electroni au spini paraleli, adică unul ocupă orbitala $d_{x^2-y^2}$, iar celălalt orbitala d_{z^2}. În aceste condiții se realizează aceeași protejare de-a lungul celor trei axe și prin urmare o astfel de configurație nu conduce la distorsiune.

Altfel spus, unul din electronii e_g va fi stabilizat prin distorsiune printr-o cantitate de $1/2\ \delta_2$, iar celălalt va fi destabilizat prin aceeași cantitate.

În aproximația folosită pentru aceste aprecieri — neglijarea interacției spin-orbită — se poate prevedea absența distorsiunii pentru configurațiile d^3, d^5 și d^8 spin-înalt și d^6 spin-jos.

Distorsiuni asemănătoare celei observate pentru configuraţia d^9 se prevăd de asemenea pentru configuraţia d^4 spin-înalt ca şi pentru configuraţia d^7 spin-jos adică pentru:

d^4 $(t_{2g})^3$ $(e_g)^1$ Cr^{2+}, Mn^{3+} spin-înalt
d^7 $(t_{2g})^6$ $(e_g)^1$ Co^{2+}, Ni^{3+} spin-jos
d^9 $(t_{2g})^6$ $(e_g)^3$ Cu^{2+}, Ag^{2+}

Distorsiuni de la configuraţia octaedrică regulată a liganzilor pot să apară şi datorită degenerării orbitalelor t_{2g}.

Ca şi în cazul discutat mai sus, configuraţiile în care nivelul t_{2g} este jumătate sau complet ocupat, nu conduc la distorsiuni. Într-un ion central cu configuraţia d^3 sau d^6, spin-jos, fiecare orbitală t_{2g} conţine unu, respectiv doi electroni. Într-o înconjurare octaedrică, fiecare din cei şase liganzi este situat aproape de două din aceste orbitale, astfel încît toţi vor suferi aceeaşi repulsie. Datorită acestui fapt, pentru astfel de sisteme nu se prevede şi practic nu se observă nici o distorsiune, de la structura octaedrică.

Configuraţiile pentru care se pot prevedea distorsiuni de la structura octaedrică regulată, sînt acelea care corespund unei ocupări incomplete a orbitalelor t_{2g}, şi anume:

configuraţiile spin-înalt d^1: $(t_{2g})^1$, d^2: $(t_{2g})^2$, d^6: $(t_{2g})^4(e_g)^2$, d^7: $(t_{2g})^5(e_g)^2$
configuraţiile spin-jos d^4: $(t_{2g})^4$ şi d^5: $(t_{2g})^5$

Distorsiunile care pot să apară în astfel de sisteme, pot fi ilustrate, considerînd cazul cel mai simplu al unei combinaţii complexe hexacoordinate, în care ionul metalic central are configuraţia d^1, de exemplu $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Dacă electronul este situat în orbitala d_{xy}, care este mai aproape de liganzii din planul xy, este de aşteptat ca aceşti liganzi să fie îndepărtaţi de ionul metalic. În acest caz se realizează o structură octaedrică deformată tetragonal, cu două legături metal-ligand mai scurte şi patru mai lungi. Acelaşi rezultat se obţine şi dacă electronul se găseşte în orbitala d_{xz} sau d_{yz}. Prin urmare spre deosebire de exemplul considerat mai sus al configuraţiei d^9, în acest caz, octaedrul distorsionat tetragonal poate fi numai turtit de-a lungul unei diagonale.

Pe baza diagramei nivelelor de energie acest lucru poate fi explicat în felul următor. Un aranjament cu patru legături scurte în planul xy şi două legături lungi de-a lungul axei z conduce la diagrama nivelelor de energie indicată în figura 13. Pentru configuraţiile d^1 şi d^4 stabilizarea generată de această distorsiune este $1/3\,\delta_1$. Deoarece distorsiunea inversă conduce la o stabilizare de două ori mai mare $(2/3\,\delta_1)$ se poate prevedea că ionii metalici cu configuraţiile $(t_{2g})^1$ şi $(t_{2g})^4$ vor prefera configuraţia corespunzătoare unui octaedru cu două legături mai scurte şi patru legături mai lungi. Pentru configuraţiile $(t_{2g})^2$ sau $(t_{2g})^5$ structura preferată este cea indicată în figura 13, deoarece aceasta conduce la o scădere a energiei orbitale cu $2/3\,\delta_1$, în timp ce distorsiunea inversă conduce la o scădere a acestei energii numai cu $1/3\,\delta_1$.

Distorsiunea generată de ocuparea nesimetrică a orbitalelor t_{2g}, este mult mai mică decît aceea datorită degenerării orbitalelor e_g. Relaţia între cele două mărimi δ_1 şi δ_2, şi anume $\delta_1 \ll \delta_2$, poate fi interpretată atît pe baza T.C.C. cît şi a T.C.L.

În limitele primei teorii se pleacă de la faptul că orbitalele e_g sînt orientate direct către liganzi, în timp ce orbitalele t_{2g} sînt orientate în direcții situate între liganzi. Aceasta înseamnă că prezența unui electron în una din orbitalele e_g va determina o diferență mult mai mare în distanțele metal-ligand, decît ocuparea neuniformă a orbitalelor t_{2g}.

Pe baza teoriei C.L. relația menționată mai sus se poate interpreta în modul următor. Orbitalele e_g sînt σ antiliante, astfel încît o modificare în ocuparea lor cu electroni va afecta puternic tăria legăturii metal-ligand. Datorită caracterului neliant al orbitalelor t_{2g}, modificări în ocuparea acestor orbitale vor influența într-o măsură mult mai mică tăria legăturii metal-ligand.

De fapt nu există nici o dovadă experimentală pentru o distorsiune tetragonală în sisteme d^1 sau d^2. Singurul exemplu al unei distorsiuni apreciabile de la simetria octaedrică care poate fi interpretat ca o consecință a degenerării orbitalelor t_{2g} este acela observat pentru combinația $Fe F_2$ care prezintă structura rutilului. În această combinație, ionul Fe^{2+} este înconjurat de patru ioni F^- la 2,12 A° și de doi la 1,99 A°, adică tocmai ceea ce ar fi de așteptat pe baza celor indicate mai sus, pentru configurația spin-înalt $d^6 . (t_{2g})^4(e_g)^2$ a ionului Fe^{2+}.

Exemplele considerate mai sus reprezintă cele mai simple cazuri de distorsiune de la simetria octaedrică regulată. Pe lîngă acestea sînt posibile de asemenea distorsiuni mult mai complicate, în care, de exemplu, electronul e_g impar să fie situat nu într-una din orbitalele $d_{x^2-y^2}$ sau d_{z^2}, ci într-o orbitală care reprezintă o combinare liniară a acestora.

Este interesant de menționat faptul că pentru anumite configurații cu nivelul electronic d parțial ocupat se poate prevedea teoretic — în modul indicat mai sus — că o configurație octaedrică regulată este în mod necesar nestabilă, dar este foarte dificil de a prevedea care din distorsiunile posibile pentru configurația considerată ar conduce la cea mai mare stabilizare.

Rezultatele obținute pentru combinațiile de cupru bivalent — cele mai studiate din acest punct de vedere — au condus la concluzia că în toate cazurile studiate, cu excepția combinației K_2CuF_4, se realizează configurații cu patru legături scurte coplanare, în timp ce în această combinație se observă două legături scurte și patru lungi.

Distorsiuni de același tip, care conduc la formarea a patru legături scurte și două lungi, au fost observate și în combinațiile altor elemente ca Mn^{3+}, Cr^{2+}, Ni^{3+}.

2. COMBINAȚII COMPLEXE PLAN-PĂTRATE

Combinațiile complexe cu structură plan-pătrată pot fi privite nu ca un tip special de coordinare, ci ca reprezentînd cazul limită al distorsiunii obișnuite de la simetria octaedrică, cînd cei doi liganzi situați la o distanță mai mare sînt îndepărtați complet.

Într-un cîmp de simetrie octaedrică, configurația electronică cea mai stabilă a unui ion d^8, $(t_{2g})^6(e_g)^2$, corespunde stării în care spinii celor doi electroni e_g sînt paraleli (stare triplet), adică $(t_{2g})^6(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$, pentru care după cum se știe distribuția octaedrică regulată a liganzilor reprezintă aranjarea stabilă.

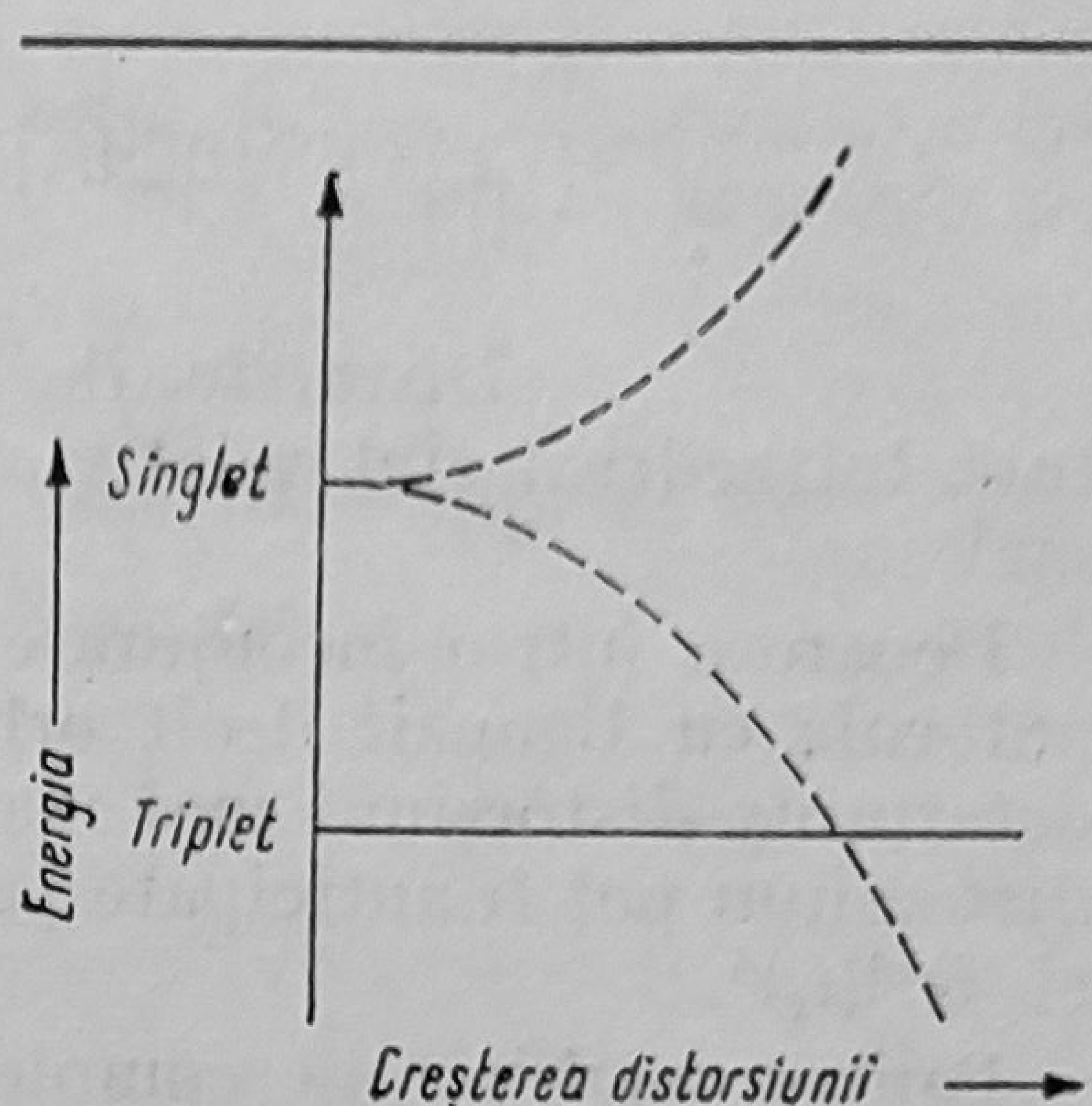


Fig. 14. Reprezentarea schematică a energiei stărilor $(t_{2g})^6(e_g)^2$.

Pentru ionii cu configurația d^8 sînt posibile încă două stări, și anume acelea în care cei doi electroni e_g se găsesc într-o singură orbitală cu spinii antiparaleli. Configurațiile corespunzătoare acestor stări fiind $(t_{2g})^6(d_{z^2})^2$ și $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2$. Din cauza repulsiei coulombiene crescute între electroni și a unei energii de schimb mai puțin favorabilă, într-un cîmp octaedric regulat, starea singlet este mai puțin stabilă, decît starea triplet. Dacă configurația octaedrică regulată este însă distorsionată astfel încît să formeze patru legături scurte și două legături lungi, se poate arăta prin calcul că energiile corespunzătoare stărilor singlet și triplet ale configurației $(t_{2g})^6(e_g)^2$ depind de gradul de distorsiune de la simetria octaedrică regulată. Astfel în timp ce, în prima aproximație, energia stării triplet rămîne neschimbată, starea singlet se scindează în două componente, una mai stabilă cealaltă mai puțin stabilă (fig. 14). Dacă distorsiunea este suficient de mare, componenta mai joasă a stării singlet poate deveni mult mai stabilă decît starea triplet și prin urmare poate deveni starea fundamentală a sistemului. Aceasta înseamnă că sistemul a trecut de la o configurație spin-înalt la o configurație spin-jos. O astfel de trecere poate avea loc numai atunci cînd cîștigul de energie realizat prin distorsiune depășește diferența în energia de schimb între starea cu spini paraleli și starea singlet cea mai joasă. Așa se explică formarea combinațiilor complexe plan-pătrate, în care ionul metalic central are configurația d^8, combinații în mod invariabil diamagnetice. Dacă se compară distorsiunea combinațiilor complexe, în care ionul metalic central are configurația d^9 și d^8, considerate mai sus, se constată că în primul caz prin distorsiune, este stabilizată starea fundamentală a sistemului, deoarece în acest caz este posibilă orice mărime a distorsiunii. Pentru ca în sistemele d^8 structura distorsionată să devină structura stabilă, este necesar să se compenseze o anumită energie, pierdută prin energia de schimb.

Datorită acestui fapt, în sistemele d^8 pot să apară distorsiuni numai dacă nivelul superior cu spini împerecheați poate fi coborît sub energia nivelului corespunzător configurației octaedrice nedistorsionate. Cu alte cuvinte pentru astfel de sisteme nu se pot prevedea distorsiuni mici.

3. COMBINAȚII COMPLEXE TETRAEDRICE

Distorsiunile care apar în combinațiile complexe cu structură tetraedrică sînt relativ neimportante în comparație cu cele discutate mai sus.

Deoarece într-o înconjurare tetraedrică orbitalele t_2 interacționează mai puternic cu liganzii decît orbitalele e, degenerarea acestor orbitale poate determina distorsiuni mai mari de la simetria tetraedrică regulată. Aceste distorsiuni pot fi anticipate pentru configurațiile $(e)^2(t_2)^1$, $(e)^2(t_2)^2$, $(e)^4(t_2)^4$ și $(e)^4(t_2)^5$.

Pentru combinațiile complexe în care ionul metalic central are una din configurațiile indicate mai sus, sînt posibile două tipuri de distorsiuni, și anume una pentru configurațiile d^3 și d^8 și alta pentru configurațiile d^4 și d^9. În mod intuitiv, distorsiunile care apar în astfel de sisteme, pot fi înțelese prin considerarea efectelor produse de un electron d suplimentar (configurațiile d^3 și d^8) sau de un gol d (configurațiile d^4 și d^9) în grupa de orbitale t_2 jumătate sau complet ocupate. Un electron suplimentar va determina respingerea liganzilor și astfel va conduce la alungirea tetraedrului, în timp ce un „gol" pozitiv atrage liganzii și conduce astfel la turtirea tetraedrului.

Un „gol" în orbitala d_{xy}, de exemplu, conduce la turtirea tetraedrului, care la limită devine un pătrat în planul xy.

Dimpotrivă, un electron într-o orbitală de același gen conduce la alungirea tetraedrului — adică practic la turtirea lui în altă direcție — distorsiune care la limită conduce de asemenea la un pătrat, dar în alt plan.

O distorsiune de la simetria tetraedrică s-a stabilit experimental pentru combinația $Cs_2[CuCl_4]$, în care ionul complex $[CuCl_4]^{2-}$ are o configurație de tetraedru turtit, în modul prevăzut teoretic.

Pe lîngă cazurile simple de asimetrie internă, considerate mai sus, sînt de asemenea posibile și tipuri mai complexe de distorsiuni de la simetria prevăzută pentru o combinație complexă dată.

În general, în cazurile în care deformarea este mică, aceasta nu poate fi practic observată, iar combinația complexă respectivă poate fi considerată ca avînd o configurație regulată. Din această cauză pentru a stabili într-un mod mai riguros contribuția asimetriei interne la sterochimia combinațiilor complexe este necesară o apreciere cantitativă a acestui efect.

În acest scop, folosind, în cazul combinațiilor complexe hexacoordinate spin-înalt, aproximația teoriei cîmpului cristalin, iar în cazul combinațiilor complexe de tip spin-jos, teoria cîmpului liganzilor, Bersucker (1) propune o schemă de calcul a acestei mărimi. Rezultatele astfel obținute sînt concordante cu cele obținute în modul indicat mai sus.

După mărimea asimetriei pe care o determină într-o combinaţie complexă de tip spin-jos, configuraţiile electronice pot fi aranjate în următoarea serie:

$$d^7,\ d^9 > d^1,\ d^5 > d^2,\ d^4 > d^3,\ d^6,\ d^8,\ d^{10} = 0$$

O serie analogă a fost obţinută şi pentru combinaţiile complexe spin-înalt.

$$d^4,\ d^9 > d^1,\ d^6 > d^2,\ d^7 > d^3,\ d^5,\ d^8,\ d^{10} = 0$$

[1] Bersucker, I. B. DAN, 132, 1587; 1960; J.S.H. 2, 350. 1961; J S H 2, 734, 1961. Dunitz, Y. D. şi Orgel, L. *Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 2, Academic Press Inc., New York, 1960, p. 15–33.

Capitolul 5

COMBINAŢII COMPLEXE PENTACOORDINATE

1. INTRODUCERE

Una din particularităţile cele mai interesante în dezvoltarea chimiei coordinative o constituie cercetarea structurilor neobişnuite pe care le prezintă combinaţiile complexe, formate cu liganzi polidentaţi. Pe lîngă alte tipuri de combinaţii complexe, folosirea acestor liganzi a permis prepararea şi caracterizarea unui număr considerabil de combinaţii complexe pentacoordinate ale elementelor tranziţionale $3d$ şi în special ale nichelului şi cobaltului bivalent. Cercetările efectuate în ultima vreme, în acest domeniu, par să arate că astfel de combinaţii sînt mai frecvent decît se credea.

În afară de combinaţiile care au putut fi caracterizate şi studiate prin metodele folosite în mod frecvent în determinarea structurii, combinaţiile complexe pentacoordinate prezintă importanţă şi datorită faptului că apar foarte frecvent ca intermediari în reacţiile de substituţie ale combinaţiilor complexe. O stare de tranziţie pentacoordinată poate fi prevăzută pentru reacţiile bimoleculare ale combinaţiilor tetracoordinate, ca şi pentru reacţiile unimoleculare ale combinaţiilor hexacoordinate.

În cele ce urmează se vor discuta cîteva aspecte ale chimiei combinaţiilor complexe pentacoordinate, insistîndu-se în special asupra tipurilor de liganzi care generează această coordinaţie, asupra structurii acestor combinaţii şi final se vor descrie cîteva tipuri de combinaţii complexe pentacoordinate.

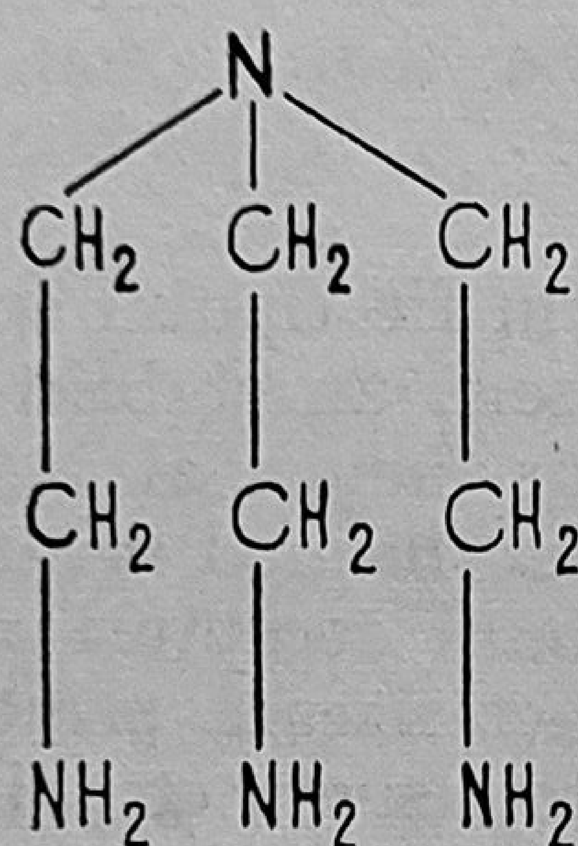
Caracteristicile ligandului care par să aibă o contribuţie hotărîtoare în realizarea unei configuraţii pentacoordinate sînt cerinţele sterice ale acestuia şi natura atomilor donori.

Geometria moleculei unui ligand polidentat limitează într-o măsură considerabilă posibilităţile stereochimice ale unei combinaţii complexe. Astfel, modelele moleculare arată că un ligand tetradentat, ramificat la un atom donor — adică conţinînd trei atomi donori legaţi la atomul donor central prin punţi — de exemplu, trimetilenice sau etilenice, — poate funcţiona numai ca ligand tetradentat tetraedric.

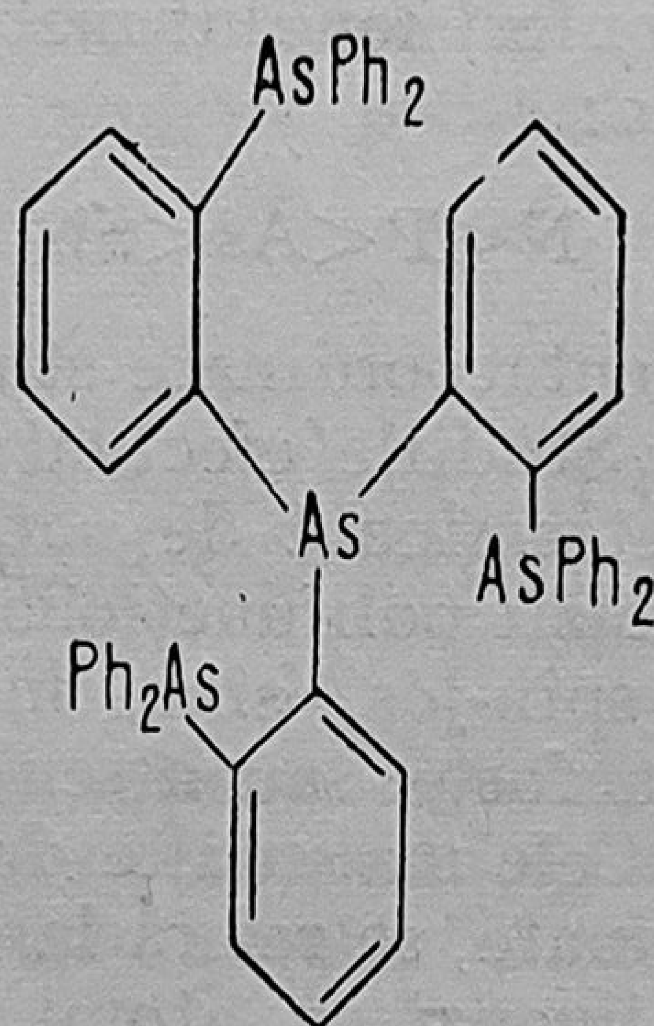
Un astfel de ligand poate ocupa cele patru poziții de coordinare în jurul unui ion metalic central cu structură tetraedrică sau neecuatorial, patru poziții la un ion metalic cu structură octaedrică, nu însă pozițiile de coordinare dintr-o combinație complexă cu structură plan-pătrată.

Un ligand tetraedric poate să ocupe de asemenea patru din cele cinci poziții în jurul unui ion metalic central pentacoordinat atît într-o structură piramidă pătrată cît și într-una bipiramidă trigonală.

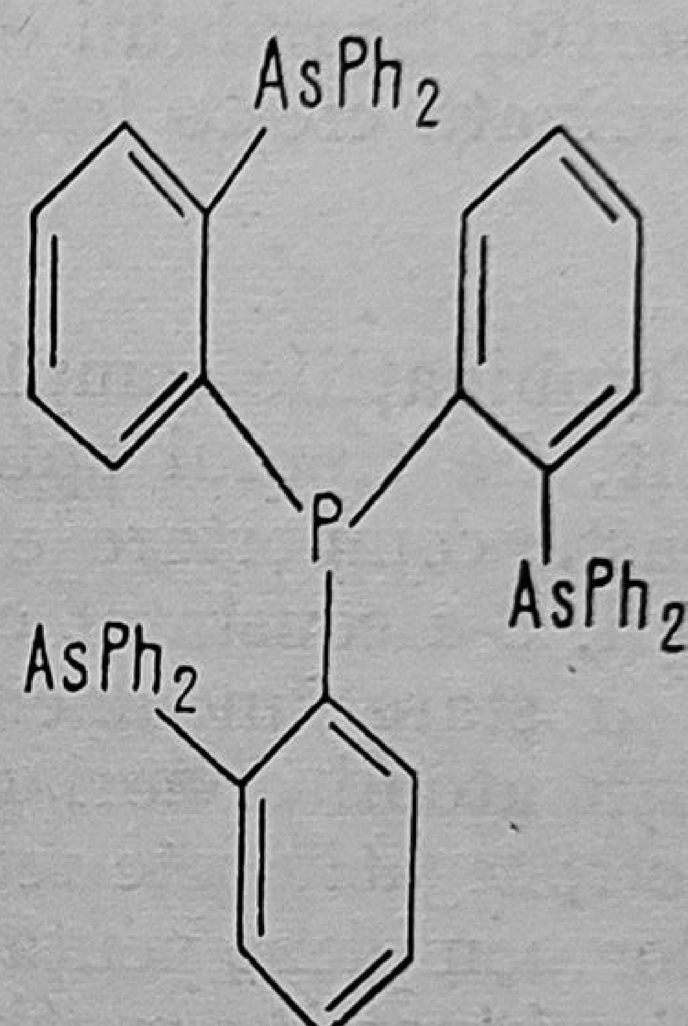
Cu liganzi de acest tip, dintre care pot fi menționați: β, β', β''-triaminotrietilamina (tren) (I), tri-(*o*-difenilarsinofenil)arsina (II) (PAS) și tri-(*o*-difenilarsinofenil)fosfina (III) ca și derivați ai acestora, s-a preparat un număr suficient de mare de combinații complexe pentacoordinate.



I



II



III

Pe lîngă geometria însăși a moleculei ligandului, cerințele sterice generale ale acestuia par să aibă de asemenea o contribuție importantă la realizarea unei structuri pentacoordinate. Acest lucru reiese în mod clar dacă se compară tipurile de combinațiile complexe pe care le formează ionii bivalenți ai unor metale tranziționale din prima serie pe de o parte cu $CH_3N[CH_2-CH_2-N(CH_3)_2]_2$ (dienMe), iar pe de altă parte cu ligandul nemetilat, $HN[CH_2-CH_2-NH_2]_2$ (dien).

Rezultatele obținute în cazul cobaltului bivalent ca atom central conduc la concluzia că pentru ligandul dien, structura tetraedrică sau octaedrică este mult mai stabilă decît structura în care atomul central este pentacoordinat. Pentru ligandul metilat dienMe, situația este inversă.

Această comportare este determinată probabil de cerințele sterice ale grupărilor metil din molecula dienMe, care datorită efectelor sterice pe care le exercită, împiedică coordinarea a două molecule de ligand dienMe, la același ion metalic centrat. [1]

Unele date referitoare la rolul atomilor donori ai ligandului, în determinarea unei structuri pentacoordinate pot fi obținute din lucrarea lui Westland [2]. Acesta studiază prin măsurări de conductivități molare și titrări

conductometrice în solvenți neapoși comportarea unor combinații complexe ale paladiului și platinei cu diarsine și difosfine terțiare din punct de vedere al tendinței către asocierea de tipul:



$$[Pd(diarsină)_2]Cl_2 \rightleftharpoons [Pd(diarsină)_2Cl]Cl$$

Aceste studii indică o tendință mult mai pronunțată către asociere pentru combinația complexă cu diarsină decît pentru combinația corespunzătoare cu difosfină. Pe de altă parte, asocierea este complet absentă pentru combinațiile complexe, conținînd amine ca ligand neutru, în timp ce pentru combinațiile conținînd o stibină, asocierea cu formarea combinației pentacoordinate are loc într-o măsură mare.

Pe baza acestor rezultate se ajunge la concluzia că tendința atomilor donori ai ligandului de a conferi ionului metalic central o structură pentacoordinată crește în ordinea:



$$N < P < As < Sb$$

Combinațiile complexe pentacoordinate studiate aparțin fie tipului spin-înalt, fie tipului spin-jos. Studiile efectuate în acest sens au stabilit că această comportare este determinată de natura atomilor donori ai ligandului. S-a constatat că liganzii polifuncționali, care induc în mod invariabil o stare fundamentală spin-jos, sînt, în general, buni acceptori π și conțin atomi donori grei ca fosfor sau arsen care se caracterizează printr-o electronegativitate redusă. Cele mai multe date existente, asupra combinațiilor complexe pentacoordinate, se referă la combinații de acest tip.

Combinațiile conținînd liganzi cu atomi donori azot și oxigen aparțin categoriei spin-înalt.

Această comportare pare să fie în primul rînd o consecință a faptului că legăturile metal-fosfor, respectiv metal-arsen, au un caracter covalent mai pronunțat decît legătura metal-azot. De altfel, electronegativitatea primelor două elemente — fosfor și arsen — este foarte apropiată de aceea a unor ioni metalici centrali, ca, de exemplu, cobalt și nichel bivalent. Formarea legăturii π poate avea de asemenea o contribuție importantă la determinarea stării electronice fundamentale în combinațiile complexe pentacoordinate.

Datele existente în literatura de specialitate referitoare la combinațiile complexe pentacoordinate ale nichelului bivalent concordă cu afirmațiile de mai sus. Combinațiile aparținînd categoriei spin-jos conțin, în general, liganzi tetradentați, cu grupe de atomi donori P_4, PAs_3 și As_4.

Cercetările întreprinse foarte recent de Sacconi și Bertini [3] care au folosit doi liganzi noi, și anume tri-(2-difenilfosfinoetil)amina, $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ (TPN) și tri-(2-difenilarsinoetil)amina $N(CH_2CH_2AsPh_2)_3$ (TAN) cu grupele de atomi donori NP_3, respectiv NAs_3, au condus la concluzia că substituirea atomului central P sau As cu N, menține starea fundamentală singlet în combinațiile complexe pentacoordinate respective.

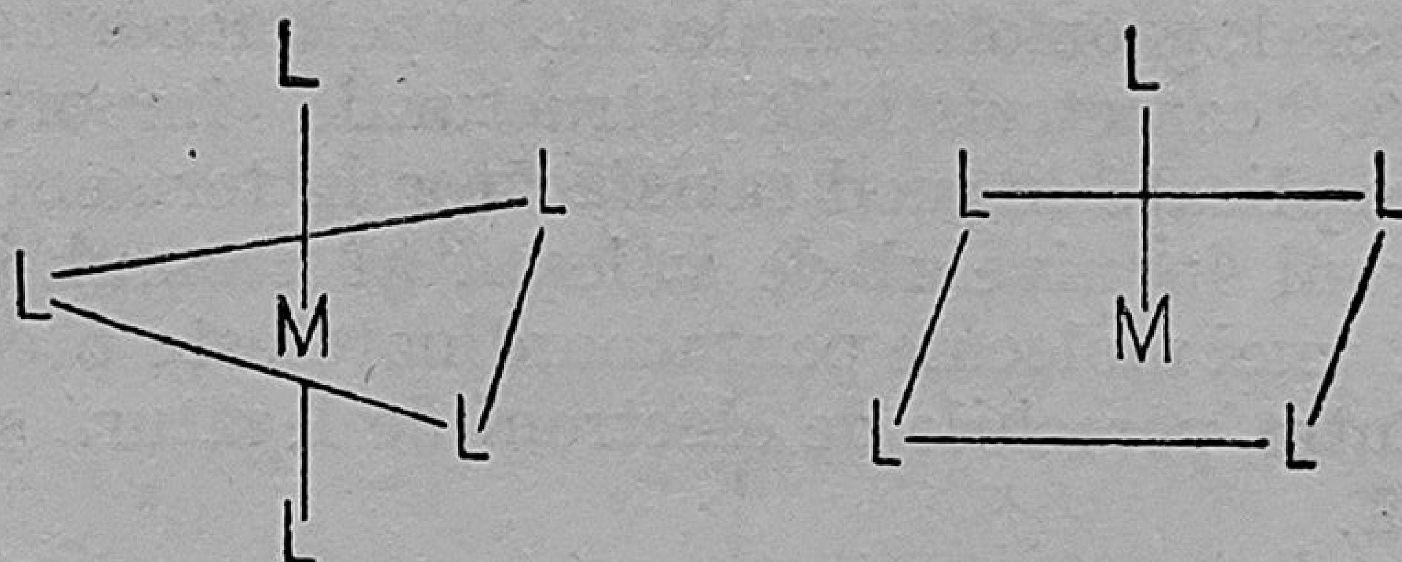
Din cele indicate mai sus reiese că posibilitatea de a obține combinații cu structură pentacoordinată este strîns legată de întrebuințarea unor liganzi voluminoși, în general polidentați, capabili să umple întregul spațiu în

jurul unui ion metalic central, într-o înconjurare pentacoordinată rigidă, împiedicînd astfel realizarea unei configuraţii hexacoordinate. Dintre liganzii care manifestă tendinţa de a genera astfel de stereochimii pot face parte: baze Schiff, poliamine alchilate, fosfinele şi arsinele analoge. Dacă liganzii aparţinînd tipurilor indicate mai sus conţin ca atomi donori azot şi oxigen, adică atomi cu capacitate de coordinare mare, dar cu tendinţă mică de a forma legături π cu ionul metalic central, se obţin, în general, combinaţii complexe pentacoordinate de tip spin-înalt. Dacă însă liganzii conţin ca atomi donori fosfor şi arsen, combinaţiile pentacoordinate obţinute aparţin categoriei spin-jos.

Este important de menţionat faptul că deşi marea majoritate a combinaţiilor complexe pentacoordinate obţinute conţin liganzi care răspund condiţiilor menţionate mai sus, acest lucru nu exclude fireşte posibilitatea existenţei unor combinaţii complexe pentacoordinate, conţinînd liganzi monodentaţi.

2. CONSIDERAŢII ASUPRA STRUCTURII COMBINAŢIILOR COMPLEXE PENTACOORDINATE

Pentru o combinaţie complexă pentacoordinată de forma generală ML_5 sînt posibile două configuraţii, şi anume bipiramida trigonală şi piramida pătrată, reprezentate schematic mai jos:



Pe baza teoriei legăturii de valenţă, formarea unei combinaţii complexe pentacoordinate poate fi descrisă cu ajutorul unui grup de orbitale hibride sp^3d. Dacă orbitala d folosită este d_{z^2}, orbitalele hibride sînt orientate către vîrfurile unei bipiramide trigonale; dacă însă orbitala d este $d_{x^2-y^2}$, orbitalele hibride sînt orientate către vîrfurile unei piramide pătrate. Deoarece este dificil de stabilit care orbitală d este folosită pentru hibridizare înseamnă că pe baza acestei teorii nu se poate interpreta în mod satisfăcător forma generală a unei astfel de combinaţii. Pe lîngă aceasta, teoria nu poate explica diferite detalii structurale observate pentru cele două configuraţii. Astfel, de exemplu, teoria legăturii de valenţă nu poate explica lungimea mai mare a legăturilor axiale, faţă de cele ecuatoriale, în sistemele cu configuraţia bipiramidă trigonală şi nici distorsiunea de la forma „ideală“ observată pentru sistemele cu configuraţie piramidă pătrată.

Nyholm [4] consideră că energia de separare între orbitalele $(n-1)d$ şi np este un factor important în determinarea posibilității de formare a combinațiilor complexe pentacoordinate de tipul $(n-1)d\ nsnp^3$. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că în condițiile în care energia de separare între nivele creşte, amestecarea acestor orbitale devine mult mai dificilă. Există fără îndoială şi cazuri intermediare în care a cincea legătură are numai un caracter slab covalent.

Un exemplu interesant din acest punct de vedere îl constituie combinațiile complexe de forma MBr_2 Triarsină – unde M(II)=Ni, Pd, Pt. În combinația de nichel, lungimea legăturii Ni-Br, normală la planul bazei, este mai mare decît aceea a legăturii din plan; în combinația de paladiu, lungimea acestei legături este încă mai mare, iar în combinația de platină bromul are un caracter pronunțat ionic.

În ceea ce priveşte configurația adoptată de aceste combinații pentacoordinate, Nyholm şi Tobe [5] consideră că aceasta este de asemenea o consecință a separării $(n-1)d-np$. Cînd sarcina formală a ionului metalic central e mică, legătura are un caracter puternic covalent. În acest caz, distribuția electronilor nelianți este determinată de tendința pentru realizarea unei simetrii maxime a sistemului celor cinci liganzi, anume structura de bipiramidă trigonală.

În combinațiile complexe ale nichelului bivalent, sarcina formală mai mare a ionului central face ca o abordare pe baza teoriei cîmpului cristalin să fie mult mai indicată; în acest caz, distribuția electronilor nelianți pare să determine dispoziția liganzilor.

Discutînd, în general, geometria moleculelor pentacoordinate, Gillespie [6] consideră că toate caracteristicile structurale importante ale acestor combinații pot fi explicate în mod satisfăcător în termenii repulsiilor între perechile de electroni în nivelul de valență al atomului central. Cu alte cuvinte, geometria unei molecule pentacoordinate este o consecință a interacțiilor mutuale între perechile de electroni de legătură şi de nelegătură în nivelul de valență.

Pe baza aceleiaşi teorii a repulsiilor între perechile de electroni în nivelul de valență, Gillespie discută şi stereochimia combinațiilor complexe pentacoordinate ale metalelor tranziționale.

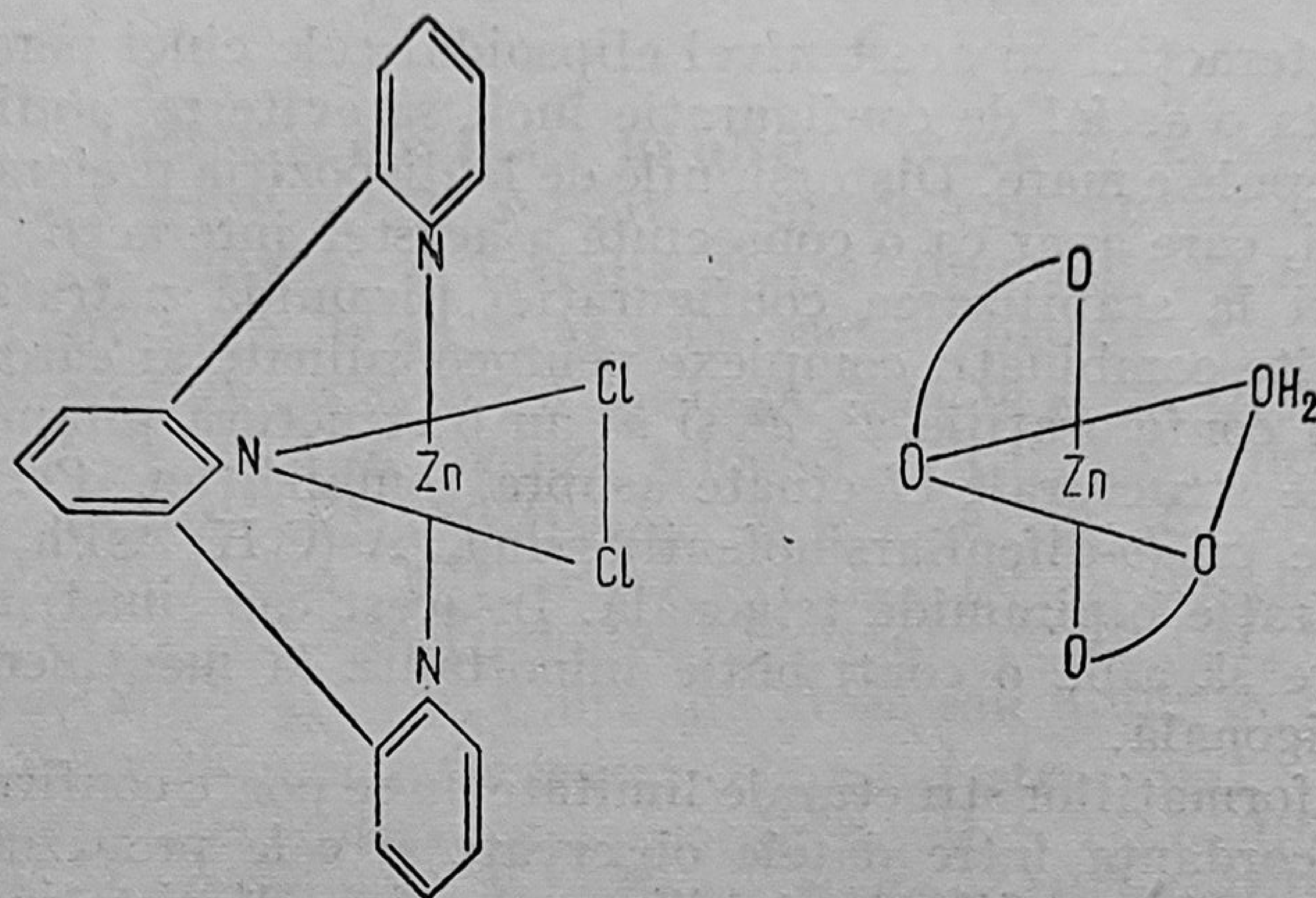
În acest scop este necesar să se considere atît interacția între perechile de electroni din nivelul de valență cu electronii d nelianți, cît şi interacțiile lor reciproce. Un nivel d, cu simetrie sferică, ca acela realizat de configurațiile d^0, d^{10} şi d^5 (spin liber) nu are nici un efect asupra aranjării perechilor de electroni din nivelul de valență.

De aceea, în aceste condiții factorul determinant al configurației adoptate de sistem este interacția între cele cinci perechi de electroni în nivelul de valență. Ca o consecință a acestor interacții, sistemele respective vor prefera o configurație bipiramidă trigonală.

Pentru alte configurații d^n, mai puțin simetrice se poate prevedea însă o anumită distorsiune de la aranjarea preferată a perechilor de electroni din nivelul de valență, distorsiune a cărei mărime va depinde de importanța

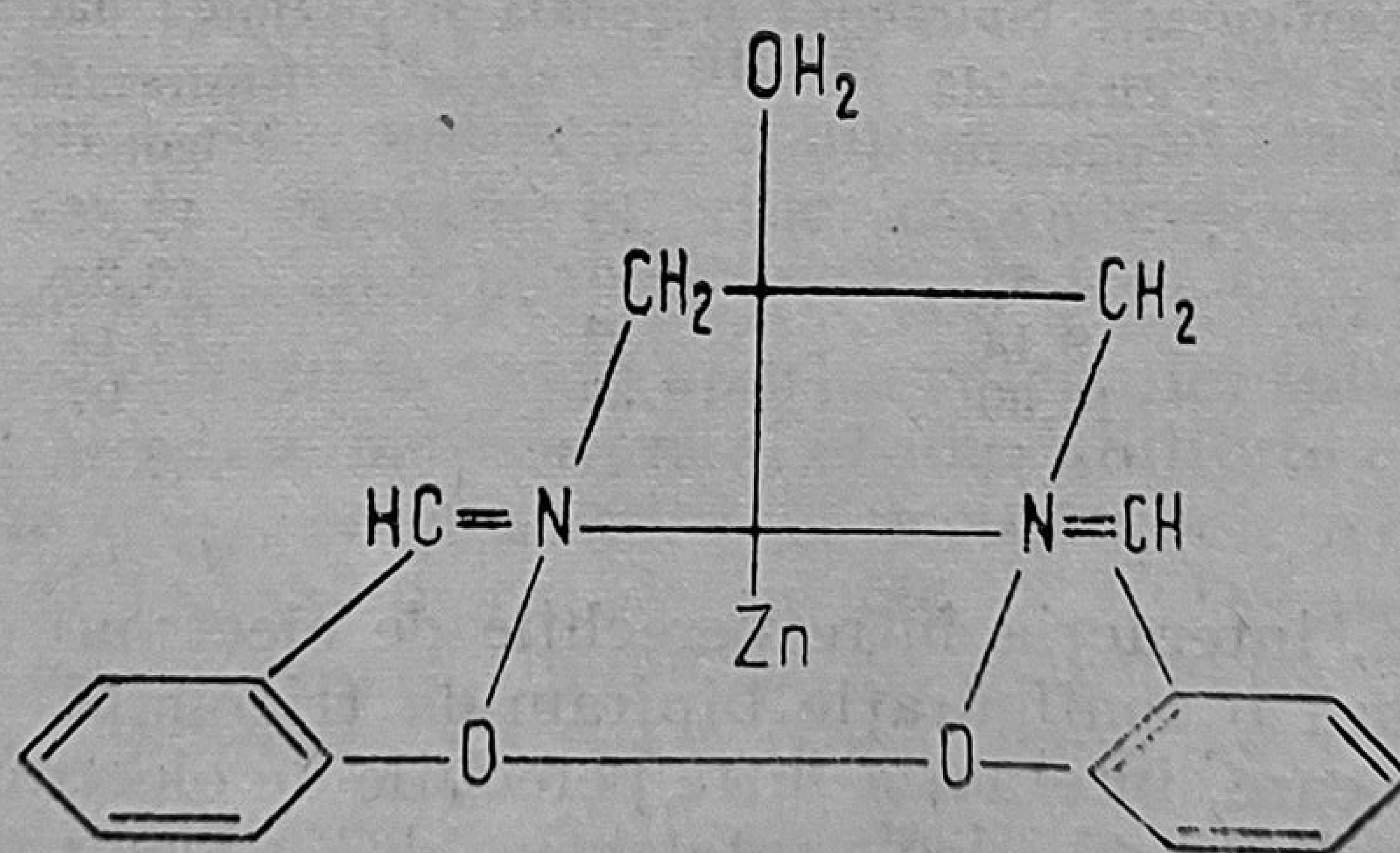
relativă a interacției lor reciproce și a interacției cu nivelul *d* neliant. Această interacție suplimentară face ca structura piramidă pătrată să devină mult mai stabilă decît structura bipiramidă trigonală.

Combinațiile complexe pentacoordinate ale zincului bivalent (d^{10}) $ZntripyCl_2$ și $Zn(acac)_2H_2O$ au structura bipiramidă trigonală prevăzută pe baza considerentelor menționate mai sus, cu legăturile axiale mai lungi decît cele ecuatoriale, cum se indică și în figurile:



Combinația zincului cu N, N'-disaliciliden-etilendiamina pare să fie o excepție de la comportarea prevăzută pe baza teoriei amintite.

Determinări structurale de raze X [7] au stabilit că monohidratul acestei combinații are o structură piramidă pătrată, cu ionul de zinc situat deasupra planului format de cei patru atomi donori ai ligandului tetradentat, molecula de apă fiind situată la vîrful piramidei, cum se indică în figura de mai jos:



Modelele moleculare construite pentru această combinație arată că atomii donori ai ligandului tetradentat plan nu pot să ocupe patru din cele cinci poziții de coordinare într-o configurație bipiramidă trigonală. În aceste condiții, structura piramidă pătrată este numai cu ceva mai puțin stabilă decît structura bipiramidă trigonală.

O astfel de combinaţie poate fi privită ca unul din cazurile în care cerinţele sterice ale ligandului determină o stereochimie neobişnuită.

Cele mai multe combinaţii complexe, a căror structură pentacoordinată a fost stabilită şi studiată, conţin ca ion metalic central fier, cobalt, nichel, platină şi cupru bivalent, adică ioni cu configuraţia d^7, d^8 şi d^9. Spre deosebire de configuraţia d^{10}, în care nivelul d este considerat ca avînd o formă sferică, în aceste configuraţii nivelul d poate fi privit ca avînd o formă elipsoidală.

Din cauza interacţiei cu acest nivel elipsoidal cele cinci perechi de electroni vor adopta o astfel de configuraţie încît să evite regiunile în care ar fi supuse la o repulsie mare. Distorsiunile de la dispoziţia preferată a perechilor de electroni, care apar ca o consecinţă a acestei interacţii, pot conduce în unele cazuri la stabilizarea configuraţiei piramidă pătrată.

Cele mai multe combinaţii complexe pentacoordinate ai căror ioni metalici centrali au configuraţiile d^7, d^8 şi d^9 au o structură piramidă pătrată.

Determinările structurale efectuate asupra combinaţiei $[PtI(QAS)]BPh_4$, unde QAS este tri-(*o*-difenilarsinofenil)arsina, $As(C_6H_4\,AsPh_2)_3$[8] au stabilit o configuraţie bipiramidă trigonală. În acest caz simetria trigonală a ligandului pare să aibă o contribuţie importantă la menţinerea structurii bipiramidă trigonală.

Din cauza informaţiilor structurale limitate nu se poate confirma în măsură suficientă concordanţa între datele observate şi cele prevăzute.

Dacă se compară energiile de stabilizare în cîmpul cristalin, pentru cele două configuraţii posibile ale combinaţiilor complexe pentacoordinate, se constată — după cum indică datele din tabela de mai jos — că pentru fiecare configuraţie de la d^1 la d^9, energia electronilor d este mai mică pentru configuraţia piramidă pătrată decît pentru configuraţia bipiramidă trigonală.

Tabela 7

Energiile de stabilizare pentru combinaţiile complexe cu configuraţie bipiramidă trigonală şi piramidă pătrată

	Bipiramidă trigonală	Piramidă pătrată		Bipiramidă trigonală	Piramidă pătrată
d^0	0*Dq*	0*Dq*	d^6	12,56	20,00
d^1	2,72	4,57	d^7	13,38	19,14
d^2	5,44	9,14	d^8	14,14	18,28
d^3	6,24	10,00	d^9	7,07	9,14
d^4	8,06	9,14	d^{10}	0	0
d^5	10,78	13,71			

Cu toate acestea, interacţia între perechile de electroni de legătură prin ea însăşi favorizează o configuraţie bipiramidă trigonală. Datorită acestui fapt în cazurile în care, interacţia între perechile de electroni ale liganzilor este relativ mai importantă, decît interacţia lor cu electronii d nelianţi — ceea ce se realizează probabil la combinaţiile complexe cu legătură metal-ligand predominant „covalentă" — este preferată structura de bipiramidă trigonală.

În cazurile în care interacţia între perechile de electroni de legătură şi electronii d are o contribuţie mai mare, ceea ce se întîmplă probabil la

combinațiile complexe cu legătură predominant „ionică", structura preferată este piramida pătrată. Pentru cazurile în care aceste interacții sînt comparabile, este posibilă o structură intermediară.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva din cele mai importante tipuri de combinații complexe pentacoordinate.

3. TIPURI DE COMBINAȚII COMPLEXE PENTACOORDINATE

Lucrările efectuate în ultima vreme au condus la prepararea și caracterizarea unui număr relativ mare de combinații complexe pentacoordinate, în care drept ion metalic central funcționează ioni bivalenți ai metalelor tranziționale $3d$ ca și ai unor metale platinice.

Dintre liganzii care au avut un rol important în stabilizarea acestei coordinații sînt pe de o parte liganzi tridentați, ca: bi-(2-dimetilaminoetil)-metilamina, $CH_3N[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_2$, care este un derivat pentametilat al bi-(2-aminoetil)-amina, $NH(CH_2CH_2NH_2)_2$; iar pe de altă parte liganzi tetradentați ca tri-(2-dimetilaminoetilamina) $N[CH_2CH_2\,N(CH_3)_2]_3$, sau liganzi derivați de la aceștia, conținînd arsen sau fosfor în loc de azot.

O altă serie de liganzi tetradentați, înrudiți structural, de la care s-au obținut combinații complexe pentacoordinate sînt: tri-(*o*-difenilarsinofenil) arsina, tri-(*o*-difenilarsinofenil)-fosfina, tri-(*o*-metiltiofenil)fosfina, tri-(*o*-metiltiofenil)arsina și tri-(*o*-metilselenofenil)fosfina.

a. COMBINAȚII COMPLEXE PENTACOORDINATE CU LIGANZI TRIDENTAȚI

Folosind ligandul tridentat bi-(2-dimetilaminoetil)metilamina $CH_3N[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_2$ — dienMe$_5$ — Ciampolini și Speroni [1] au preparat o serie de combinații complexe pentacoordinate ale ionilor bivalenți $3d^n$, de la mangan la zinc, care corespund formulei generale M(dien Me$_5$)X$_2$, unde $M{=}Mn^{II}$, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} și Zn^{II}, iar X=Cl, Br, I. Toate combinațiile de la mangan la cupru aparțin categoriei spin-înalt. Rezultatele măsurătorilor de greutate moleculară și conductibilitate conduc la concluzia că în soluție toate aceste combinații se găsesc ca specii monomere, neionice, astfel încît pot fi formulate ca [M(dienMe$_5$)X$_2$]. Deoarece ligandul dienMe$_5$ este potențial tridentat, numărul de coordinație al ionului metalic central în aceste combinații nu poate fi mai mare decît cinci.

Datele spectrale și magnetice obținute pentru unele din aceste combinații (de la fier la cupru) sînt compatibile cu o structură pentacoordinată cu spin-înalt. Acest lucru exclude posibilitatea unei structuri tetraedrice, realizabilă în condițiile în care ligandul ar funcționa bidentat.

Folosind un alt ligand tridentat, asemănător din punct de vedere structural celui discutat mai sus, anume oxidul bi-(2-dimetil-aminoetil),

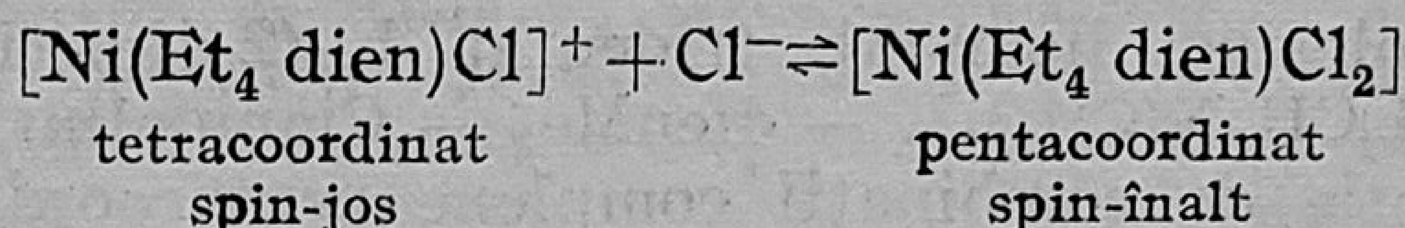
$O[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_2$ — Me_4daco — Ciampolini și Nardi [9] prepară o altă serie de combinații complexe, de forma generală $M(Me_4daco)X_2$ (unde M^{II}=Fe, Co, Ni, Cu; iar X=Cl, Br, NCS). Spectrele electronice ale acestor combinații pot fi interpretate numai în termenii unei structuri pentacoordinate de simetrie joasă.

Alte combinații pentacoordinate spin-înalt sînt acelea preparate de Dori și Gray [10] care corespund formulei generale $M(Et_4dien)X_2$ (unde M=Co^{II} și Ni^{II}); ligandul tridentat folosit, 1, 1, 7, 7-tetraetildietilentriamina (Et_4dien) fiind înrudit structural cu triamina Me_5dien.

Atribuirea unei structuri pentacoordinate combinației $Co(Et_4dien)Cl_2$ se bazează pe de o parte pe faptul că spectrele electronice ale acesteia sînt incompatibile cu o coordinare tetraedrică sau octaedrică, iar pe de altă parte pe diferența mare observată între diagramele de raze X, ale combinației considerate și ale combinației [Pd Et_4 (dien)Cl] Cl, ceea ce exclude posibilitatea unei structuri plan-pătrate.

De altfel foarte recent [11], această configurație a fost confirmată prin determinarea structurii cristaline și moleculare a combinației $Co(Et_4dien)Cl_2$, prin metoda difracției de raze X. Rezultatele obținute pe această cale conduc la concluzia că în molecula acestei combinații ionul metalic central este pentacoordinat, fiind legat de doi atomi de clor și trei atomi de azot, iar geometria foarte neregulată a moleculei poate fi descrisă fie ca o piramidă pătrată distorsionată, fie ca o bipiramidă trigonală distorsionată.

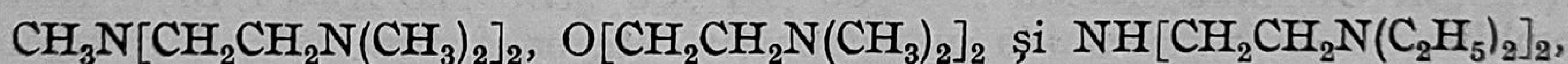
Spre deosebire de aceasta, combinațiile complexe analoge de nichel, anume $Ni(Et_4dien)Cl_2$ și $Ni(Et_4dien)Br_2$, sînt tetracoordinate, plane, de tip spin-jos, atît în stare solidă cît și în soluție alcoolică. Măsurătorile spectrale, magnetice și de conductibilitate, efectuate asupra soluțiilor în acetonă ale acestor combinații, au pus însă în evidență prezența modificației pentacoordinate, paramagnetice, care rezultă în urma stabilirii echilibrului.



$$[Ni(Et_4\,dien)Cl]^+ + Cl^- \rightleftharpoons [Ni(Et_4\,dien)Cl_2]$$

tetracoordinat spin-jos — pentacoordinat spin-înalt

Dacă se compară cei trei liganzi tridentați:



$CH_3N[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_2$, $O[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_2$ și $NH[CH_2CH_2N(C_2H_5)_2]_2$,

ale căror combinații complexe au fost discutate, mai sus se constată că aceștia sînt foarte asemănători din punct de vedere structural, al doilea ligand fiind mai puțin voluminos decît ceilalți.

Surprinzătoare la prima vedere pare comportarea liganzilor Me_5dien și Et_4dien, care deși structural foarte asemănători, se deosebesc între ei prin tipurile de combinații complexe, pe care le formează cu nichelul și cobaltul ca ioni centrali. În timp ce cobaltul formează cu ambii liganzi combinații complexe pentacoordinate cu spin-înalt, de tipul $CoLX_2$, în stare solidă nichelul formează o astfel de combinație numai cu Me_5dien.

Deoarece se poate presupune că factorii electronici nu se schimbă de la Me_5dien la Et_4dien, modificarea observată în numărul de coordinație al

ionului de nichel poate fi atribuită contribuţiei factorilor sterici. Înlocuirea grupelor metil cu grupe etil, mult mai voluminoase, favorizează probabil formarea modificaţiei tetracoordinate [Ni(Et_4 dien)X]X.

b. COMBINAŢII COMPLEXE PENTACOORDINATE CU LIGANZI TETRADENTAŢI

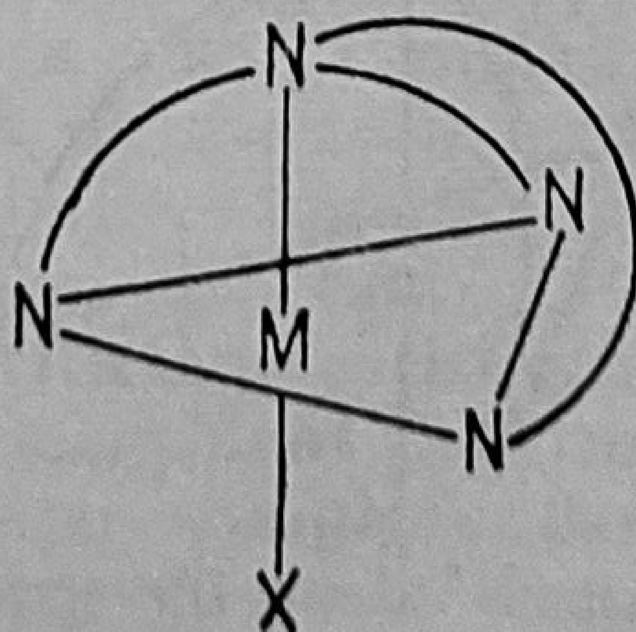
Dintre liganzii tetradentaţi de la care s-au obţinut combinaţii complexe pentacoordinate, trebuie menţionată în primul rînd tetramina alchilată tri-(2-dimetilaminoetil)amina, $N[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_3$ (Me_6tren) care este un derivat hexametilat al tri-(2-aminoetil)aminei. Folosind acest ligand, Ciampolini şi Nardi [12] au reuşit să prepare o serie de combinaţii complexe cu formula generală [M(Me_6tren)X]X, unde M^{II}=Mn, Fe, Zn, Co, Ni şi Cu, iar X=Cl^-, Br^-, J^-, ClO_4^-, NO_3^-. Formularea acestor combinaţii se bazează pe măsurători spectrale, magnetice, de conductibilitate electrică şi raze X.

Astfel atît în stare solidă cît şi în soluţie, toate aceste combinaţii aparţin categoriei spin-înalt. Spectrele electronice ale soluţiilor, foarte asemănătoare cu acelea ale combinaţiilor în stare solidă, arată că stereochimia acestor combinaţii nu se modifică apreciabil la dizolvare. De asemenea, spectrele acestor combinaţii nu pot fi interpretate în termenii unei configuraţii tetraedrice regulate sau distorsionate, sau a unei configuraţii octaedrice. În schimb, acestea sînt foarte asemănătoare cu spectrele unor combinaţii complexe cu spin-înalt, ale cobaltului şi nichelului, pentru care structura pentacoordinată a fost stabilită prin metoda razelor X.

Pentru combinaţiile de cobalt, nichel şi cupru cu un anion dat, diagramele de raze X sînt practic aceleaşi, ceea ce indică o singură stereochimie în toate aceste combinaţii.

Spectrele combinaţiilor [M(trenMe_6) X]X, (unde M^{II}=Co, Ni) se aseamănă mai mult cu acelea ale unor combinaţii analoge cu structură bipiramidă trigonală.

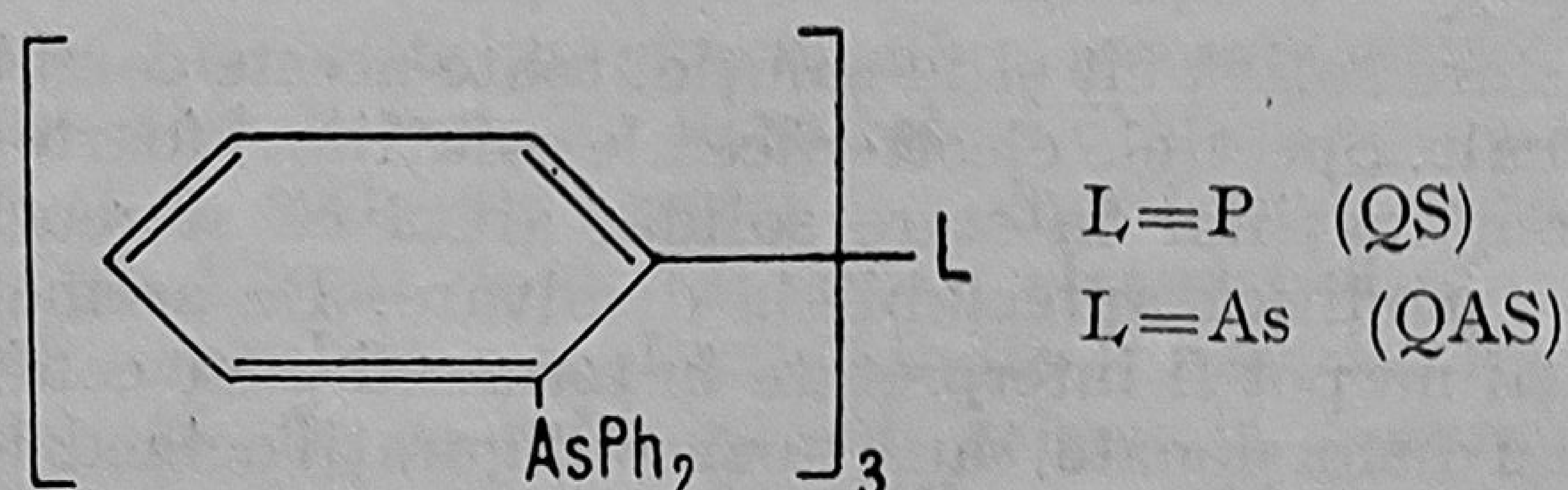
Modelele moleculare construite pentru aceste combinaţii arată că în ipoteza coordinării ligandului prin toţi cei patru atomi de azot, structura cea mai probabilă este aceea de bipiramidă trigonală. O contribuţie importantă la fixarea acestei structuri revine geometriei proprii a ligandului, care constrînge cele trei grupe dimetilaminice să se situeze la colţurile unui triunghi echilateral, care are ionul metalic în centru, cum se indică în figura de mai jos:



Datorită faptului că în același plan cu grupările dimetilaminice, nu mai există spațiu pentru un alt ligand, în aceste sisteme nu poate fi realizată o structură octaedrică sau piramidă pătrată.

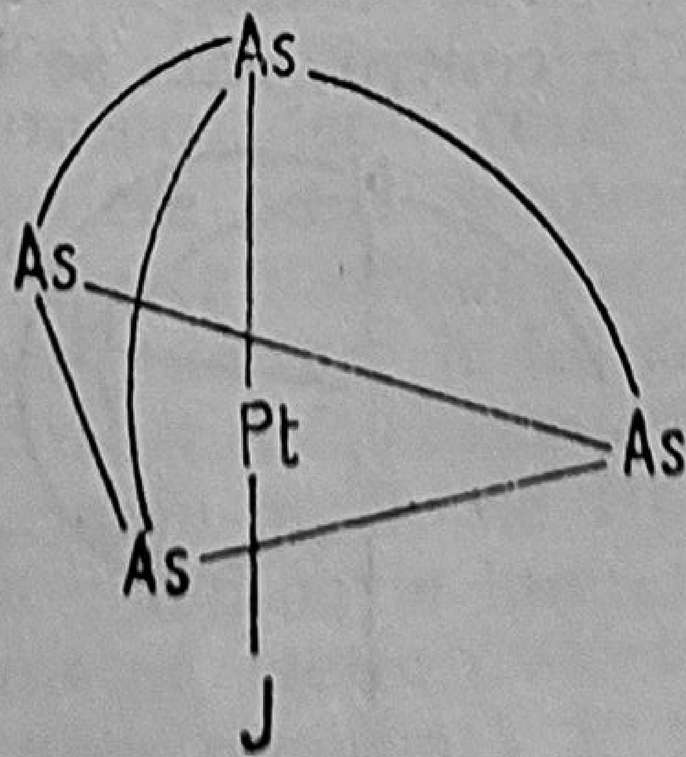
Folosind ca liganzi tetradentați tri-(2-difenilfosfinoetil) amina, $N(CH_2CH_2\ PPh_2)_3$ (TPN) și tri-(2-difenilarsinoetil)amina, $N(CH_2CH_2AsPh_2)_3$ (TAN), Sacconi și Bertini [3] au preparat altă serie de combinații complexe pentacoordinate ale nichelului bivalent. Acești liganzi sînt foarte asemănători structural triaminei $N[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_3$ menționată mai sus, de care se deosebesc numai prin faptul că unii atomi de azot sînt înlocuiți cu fosfor sau arsen, astfel încît în acești liganzi grupul de atomi donori devine NP_3, respectiv NAs_3. Toate combinațiile obținute sînt diamagnetice, și pe baza determinărilor efectuate li s-a atribuit o structură pentacoordinată.

Venanzi și colaboratorii [13] au preparat și caracterizat o altă serie de combinații complexe pentacoordinate cu structură bipiramidă trigonală conținînd ca liganzi tetradentați tri-(*o*-difenilarsinofenil)arsina (QAS) și tri-(*o*-difenilarsinofenil)fosfina (QP).



Cu ligandul QAS, au fost obținute combinații de forma generală [MX(QAS)]Y de la paladiu și platina bivalentă (unde X=Cl, Br, I, NCS; iar Y=X, ClO_4 sau BPh_4), ale căror proprietăți indică o structură pentacoordinată atît în soluție cît și în stare solidă. Pentru combinația [PtI(QAS)] $[BPh_4]$[8] această structură a fost confirmată de altfel și prin metoda difracției de raze X.

Rezultatele astfel obținute indică o structură bipiramidă trigonală, în care iodul este localizat la un vîrf al bipiramidei, iar atomul de arsen central al ligandului la celălalt. Distanțele interatomice sînt aproximativ acelea așteptate pentru o bipiramidă trigonală regulată. Ionul metalic central este ușor deplasat de la planul celor trei atomi de arsen ecuatoriali, către atomul de iod.

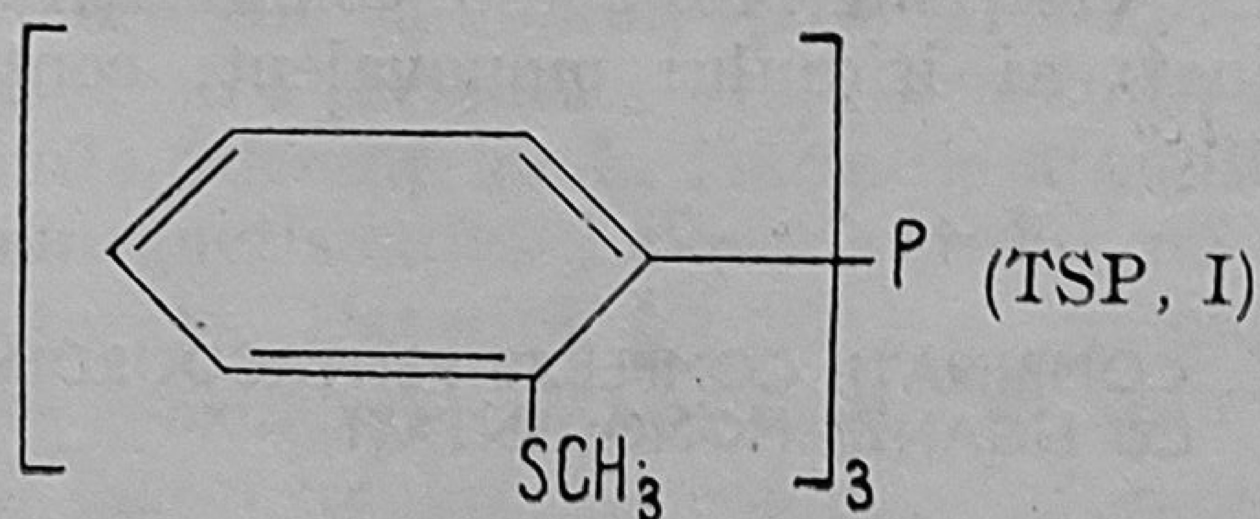


De la nichel au fost obținute combinații, complexe cu ambii liganzi. Acestea aparțin categoriei spin-jos, iar proprietățile lor sînt foarte asemănătoare acelora ale combinațiilor corespunzătoare de platină și paladiu. Această analogie în comportare permite atribuirea aceleiași structuri, bipiramidă trigonală și combinațiilor de nichel.

Venanzi consideră că simetria trigonală a acestor liganzi rigizi QAS și QP, este cea care determină configurația adoptată de combinațiile complexe ale ionilor centrali d^8. Cu toate acestea s-a stabilit [14] că liganzi alifatici flexibili ca $P[CH_2CH_2CH_2As(CH_3)_2]_3$ și $As[CH_2CH_2CH_2As(CH_3)_2]_3$ formează cu nichelul bivalent combinații complexe cu aceeași structură bipiramidă trigonală.

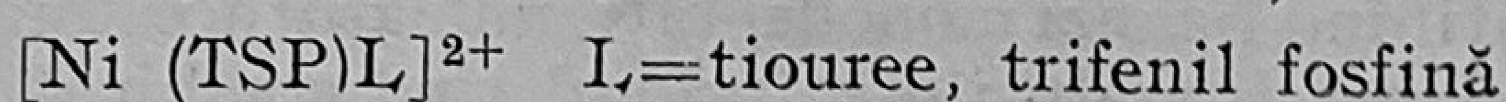
Alți liganzi tetradentați, foarte asemănători din punct de vedere structural cu cei amintiți mai sus, de la care s-au obținut combinații complexe pentacoordinate, conțin ca atomi donori sulf și fosfor, respectiv sulf și arsen.

În general, combinațiile complexe pentacoordinate ale ionilor metalelor tranziționale cu configurația d^8 conțin liganzi cu atomi donori capabili de a forma legături π. Pornind de la această constatare, Dyer și Meek [15] au întreprins un studiu asupra capacității de coordinare a liganzilor tetradentați tri-(*o*-metiltiofenil)fosfina (TSP, I) și tri-(*o*-metiltiofenil)arsina (TSA), pentru a determina dacă contribuția legăturii π la legătura sulf-metal este suficientă pentru a promova formarea combinațiilor complexe, cu structură bipiramidă trigonală — analoge celor obținute cu liganzii QAS și QP.



Folosind ligandul TSP(I), autorii menționați mai sus au reușit să obțină o serie de combinații complexe ale nichelului bivalent, de forma


$[Ni\ (TSP)X]^+$ (X=I, Br, Cl, NCS)

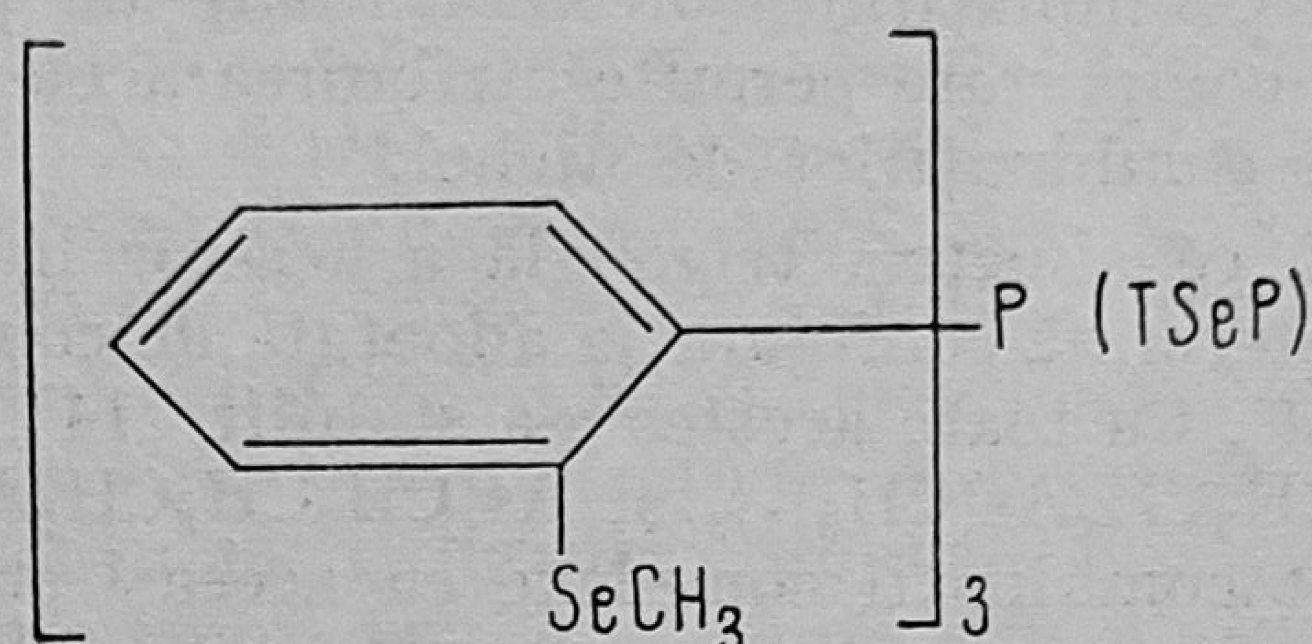

$[Ni\ (TSP)L]^{2+}$ L=tiouree, trifenil fosfină

cu structură bipiramidă trigonală.

Structura pentacoordinată a acestor combinații atît în stare solidă cît și în soluție este confirmată de spectrele lor în domeniul vizibil și ultraviolet. Cele două benzi atribuite cîmpului liganzilor au forme, poziții și intensități caracteristice acestei structuri.

Folosind ligandul tri-(*o*-metilselenofenil)fosfina $P(o\text{-}C_6H_4\ SeCH_3)_3$, (TSeP) structural analog ligandului menționat mai sus, aceiași autori [15] au preparat altă serie de combinații complexe pentacoordinate ale nichelului bivalent. Combinațiile obținute cu acest ligand sînt diamagnetice și au o

structură de bipiramidă trigonală în care cei trei atomi de selen sînt localizați în pozițiile ecuatoriale. O comparare detaliată a spectrelor electro-



nice ale acestor combinații cu acelea ale combinațiilor înrudite, discutate mai sus în care cei trei atomi donori ecuatoriali sînt S, As sau P, indică următoarea serie spectrochimică pentru grupele donore:



$$R_2Se < R_2S < R_3As < R_3P$$

Pe lîngă combinațiile complexe pentacoordinate de paladiu și platină menționate mai sus, combinații cu aceeași coordinație au fost obținute și de la alte metale platinice. Astfel dacă se tratează combinația $[Ir(SnCl_3)(C_8H_{12})_2]$ (unde C_8H_{12} este cicloocto-1,5-dienă) cu tri-(*o*-difenilarsinofenil)-arsina (QAS) se obține combinația $[Ir(SnCl_3)(QAS)]$ diamagnetică cu comportare de neelectrolit în solvenți neapoși ca și combinația inițială. Pe baza determinărilor efectuate [16] aceste combinații sînt formulate ca derivați pentacoordinați ai iridiului monovalent, conținînd gruparea $SnCl_3$ ca „ligand anionic".

C. COMBINAȚII COMPLEXE PENTACOORDINATE CU LIGANZI MONODENTAȚI

După cum reiese din cele indicate mai sus, combinațiile pentacoordinate ale metalelor tranziționale conțin în mod obișnuit liganzi polidentați.

Deși aceasta nu exclude posibilitatea existenței unor combinații cu aceeași coordinație, conținînd liganzi monodentați, numărul acestora este relativ mic.

Dintre acestea pot fi amintite în primul rînd combinațiile complexe ale osmiului și ruteniului bivalent cu trifenil-fosfina, și anume $OsBr_2[P(C_6H_5)_3]_3$ și $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$.

Determinări de greutate moleculară și măsurători magnetice au condus la concluzia că aceste combinații sînt monomeri, diamagnetici. Determinările structurale efectuate asupra combinației $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$ [17] stabilesc o structură pentacoordinată.

Într-o astfel de moleculă, ionul metalic central este situat către centrul unei piramide pătrate distorsionate, cei doi atomi de clor și doi atomi de fosfor sînt situați în trans unul față de altul în planul bazei și un atom de

fosfor la vîrf. Datorită faptului, că cele mai multe combinaţii complexe pentacoordinate conţin ioni metalici centrali, cu configuraţiile d^7 şi d^8, obţinerea combinaţiilor de ruteniu şi osmiu, indicate mai sus, în care ionul metalic central are configuraţia d^6, pare destul de surprinzătoare la prima vedere. Într-adevăr s-a constatat că o configuraţie d^6 — spin împerecheat — este deosebit de favorabilă pentru formarea combinaţiilor cu structură octaedrică. Formarea unei combinaţii complexe pentacoordinate d^6 poate fi atribuită mai curînd faptului că poziţia octaedrică nefolosită în configuraţia pentacoordinată — piramidă pătrată — este efectiv blocată printr-un ciclu fenil decît unei tendinţe inerente pentru o astfel de structură.

O altă clasă de combinaţii complexe pentacoordinate, cu liganzi monodentaţi sînt acelea în care ligandul neutru este difenilfosfina de formă generală $MX_2(DPP)_3$.

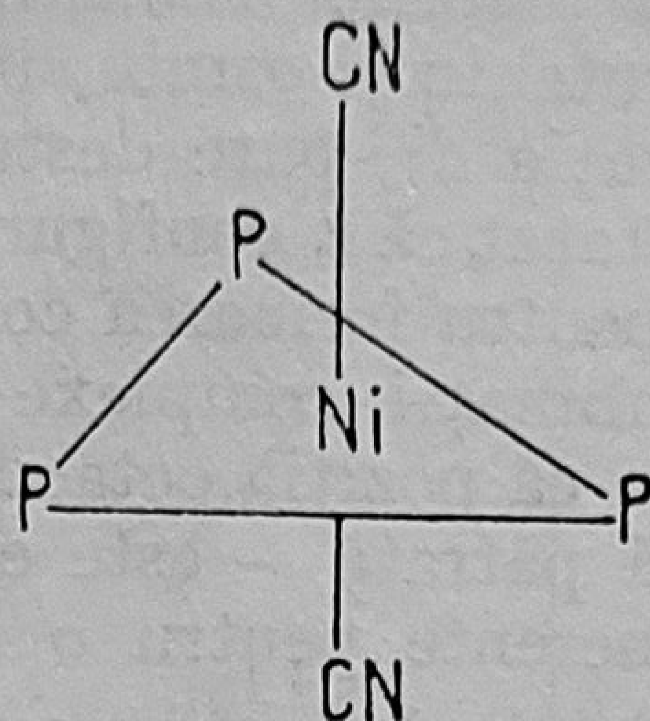
Pe baza determinărilor structurale efectuate [18], combinaţia $Co(DPP)_3Br_2$, ca şi combinaţiile $MX_2(DPP)_3$ înrudite pot fi descrise ca avînd o structură intermediară între cele două structuri posibile pentru această configuraţie. Combinaţiile complexe ale nichelului bivalent de tipul indicat mai sus sînt interesante şi prin proprietăţile lor magnetice deosebite. Astfel, în timp ce bromoderivatul este diamagnetic, iododerivatul are un moment magnetic de 1,48 M.B. Deoarece, după cum s-a menţionat mai sus, combinaţiile complexe pentacoordinate ale nichelului, conţinînd liganzi cu atomi donori P sau As, sînt de obicei diamagnetice, combinaţia $NiJ_2(DPP)_3$ ar reprezenta singurul exemplu al unei combinaţii paramagnetice de acest tip.

Datele structurale referitoare la combinaţiile $Ni(DPP)_3Br_2$ şi $Ni(DPP)_3J_2$ conduc la concluzia că acestea prezintă aceeaşi structură, singurele diferenţe care apar, fiind atribuite diferenţelor în mărimile atomilor de brom şi iod. Rezultă deci că paramagnetismului iododerivatului nu poate fi atribuit unei modificări structurale. Datorită faptului că momentul magnetic al acestei combinaţii este considerabil sub valoarea de spin, pentru un singur electron impar — deşi într-o combinaţie complexă a nichelului bivalent de tip spin-înalt, există doi electroni impari — această combinaţie trebuie să se găsească aproape de „punctul de intersecţie", unde starea fundamentală trece de la singlet la triplet. Deci paramagnetismul combinaţiei $Ni(DPP)_3I_2$ — manifestat printr-un moment magnetic intermediar — poate fi probabil atribuit populării termice a stării triplet situată jos.

O altă clasă de combinaţii complexe pentacoordinate sînt acelea de forma generală $M^{II}(Ph_2MeAsO)_4(ClO_4)_2$, în care ligandul neutru este $(CH_3)(C_6H_5)_2AsO$, iar M^{II}=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn [19]. O analiză structurală cu raze X, efectuată asupra combinaţiei de cobalt, indică o structură piramidă pătrată în care un anion ClO_4^- ocupă a cincea poziţie de coordinaţie, funcţionînd ca ligand monodentat.

Altă combinaţie complexă pentacoordinată a nichelului bivalent, conţinînd numai liganzi monodentaţi, stabilă din punct de vedere al disocierii este $[PhP(OEt)_2]_3Ni(CN)_2$[20]. Comportarea magnetică şi spectrală a

acestei combinații este caracteristica unei structuri bipiramidă trigonală spin-jos.



Pe baza datelor spectrale IR care indică o singură absorbție atribuită frecvenței vibrației de valență C≡N, combinației $[PhP(OEt)_2]_3Ni(CN)_2$ i-a fost atribuită structura indicată, cu grupările cian în poziție trans, axială.

Printre liganzii care pot genera combinații complexe pentacoordinate, un loc important îl ocupă liganzii de tip baze Schiff. Exemple de astfel de combinații sînt tratate în paragraful „Combinații complexe cu baze Schiff".

[1] Ciampolini, M. şi Speroni, P. *Inorg. Chem.* 5, 45, (1966).
[2] Westland, A. D. *J. Chem. Soc.* (1965), 3060.
[3] Sacconi, L. şi Bertini, I. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2235, (1967).
[4] Nyholm, R. S. *Proc. Chem. Soc.* (1961), 273.
[5] Nyholm, R. S. şi Tobe, M. L. *Essays in cordination chemistry*, 1964 edited by Schneider, W.
[6] Gillespie, R. J. *J. Chem. Soc.* (1963), 4679.
[7] Hall, D. şi Moore, F. H. *Proc. Chem. Soc.* (1960), 256.
[8] Mair, G. A. Powel, H. M. şi Venanzi, L. M. *Proc. Chem. Soc.* (1961), 170.
[9] Ciampolini, M. şi Nardi, N., *Inorg. Chem.* 6, 445, (1967).
[10] Dori, Z., şi Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1394, (1966).
[11] Dori, Z., Eisenberg, R. şi Gray, H. B. *Inorg. Chem.* 6, 483, (1967).
[12] Ciampolini, M. şi Nardi, N. *Inorg. Chem.* 5, 1151, (1966); 5, 41, (1966).
[13] Brewster, J. A., Savage, C. A. şi Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1962), 1548;
Brewster, J. A., Dyer, G., Hartley, J. G. şi Venanzi, L. M., *J. Chem. Soc.* (1965), 1293.
[14] Benner, G. S., Hatfield, W. E. şi Meek, D. W. *Inorg. Chem.* 3, 1 544 (1964).
[15] Dyer, G. şi Meek, D. W. *Inorg. Chem.* 4, 1398, (1965); 6, 149, (1967).
[16] Porta, P., Powell, H. M., Mawby, R. J. şi Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1967), 455.
[17] Sam, J. La Placa şi Plymole, J. A. *Inorg. Chem.* 4, 778, (1966).
[18] Bertrand, J. A. şi Plymole, D. L. *Inorg. Chem.* 5, 879, (1966).
[19] Lewis, J. *Nature*, 72, 207, (1965).
[20] Rich, E. A. şi Pruett, R. L. *Chem. Comm.* 19, 697, (1966).

Capitolul 6

COMBINAȚII COMPLEXE CU STRUCTURA TRIGONAL PRISMATICĂ

După cum se știe, stabilirea configurației octaedrice, pentru combinațiile complexe hexacoordinate ale metalelor tranziționale, a reprezentat una din marile realizări în domeniul stereochimiei în secolul al XIX-lea [1]. În diverse lucrări s-a accentuat apoi asupra faptului că o structură trigonal prismatică sau hexagonal plană nu poate reprezenta o structură corectă pentru combinațiile complexe în care ionul metalic central are numărul de coordinație șase.

Datorită acestui fapt, stabilirea — prin metoda difracției de raze X a unei aranjări aproape perfect trigonal prismatice a celor șase atomi donori în jurul ionului metalic central, în combinația $Re(S_2C_2Ph_2)_3$ — prezintă un interes considerabil. Obținerea acestei combinații a infirmat pentru prima dată ideea unei configurații octaedrice,pentru combinațiile complexe cu număr de cordinație șase. Mai mult, s-a dovedit curînd că această primă excepție de la structura octaedrică, nu este singura.

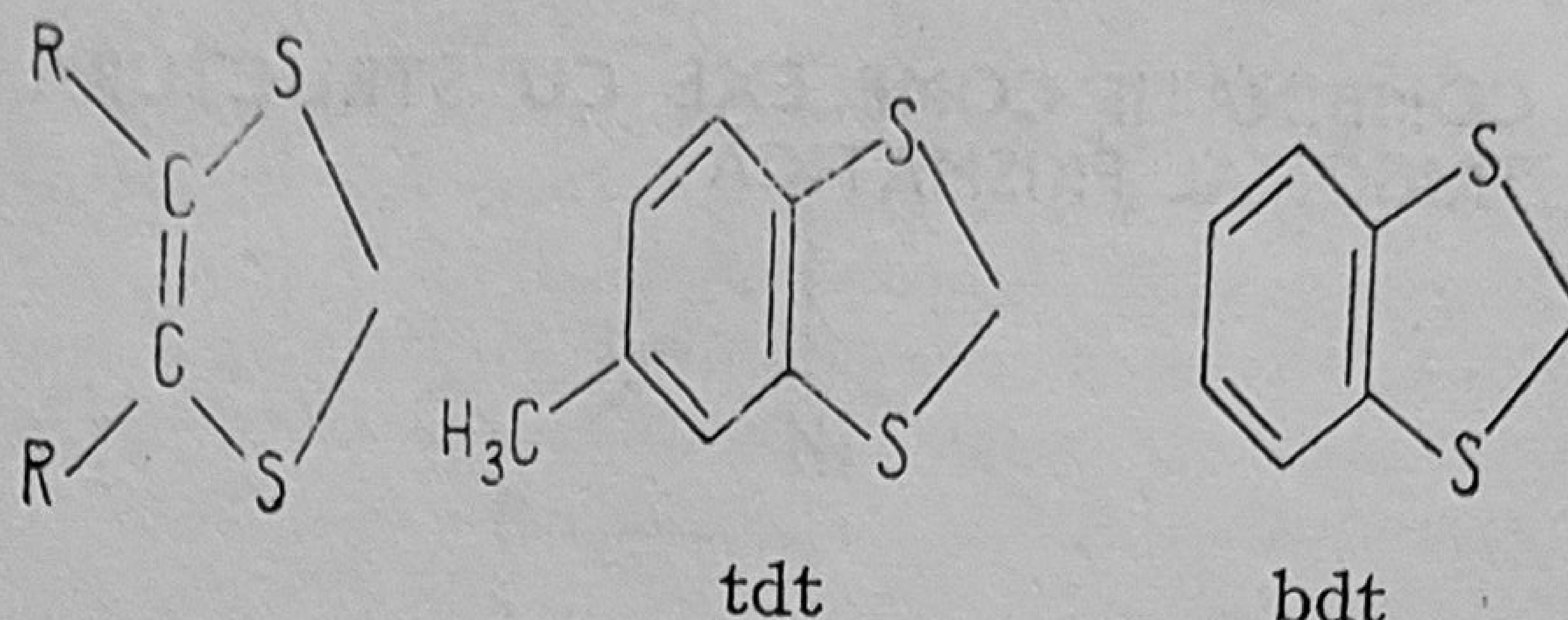
Prepararea și caracterizarea unor combinații complexe hexacoordinate cu configurație trigonal prismatică, conținînd liganzi bidentați, nesaturați cu atomi donari sulf, a adus un aspect nou și fundamental în chimia coordinativă a metalelor tranziționale, adăugînd o nouă mărime la chimia anorganică structurală și deschizînd un domeniu nou de cercetare.

Interesul deosebit pe care-l prezintă aceste combinații se datorește în primul rînd structurii lor, neobișnuite, iar în al doilea rînd faptului, că aceste sisteme — ca și combinațiile complexe plan-pătrate, conținînd aceiași liganzi — suferă ușor reacții de transfer de electroni, în timpul cărora coordinația rămîne neschimbată.

În cele ce urmează se va discuta numai stereochimia acestor combinații complexe hexacoordinate, indicîndu-se tipurile generale de combinații care aparțin acestei clase ca și unele considerații referitoare la factorii care pot contribui la stabilizarea unei astfel de configurații.

Liganzii de la care s-au obținut combinații complexe de acest tip, sînt, în general, α-ditiodicetone și liganzi bidentați înrudiți, derivați de la acestea,

de tipurile indicate mai jos:

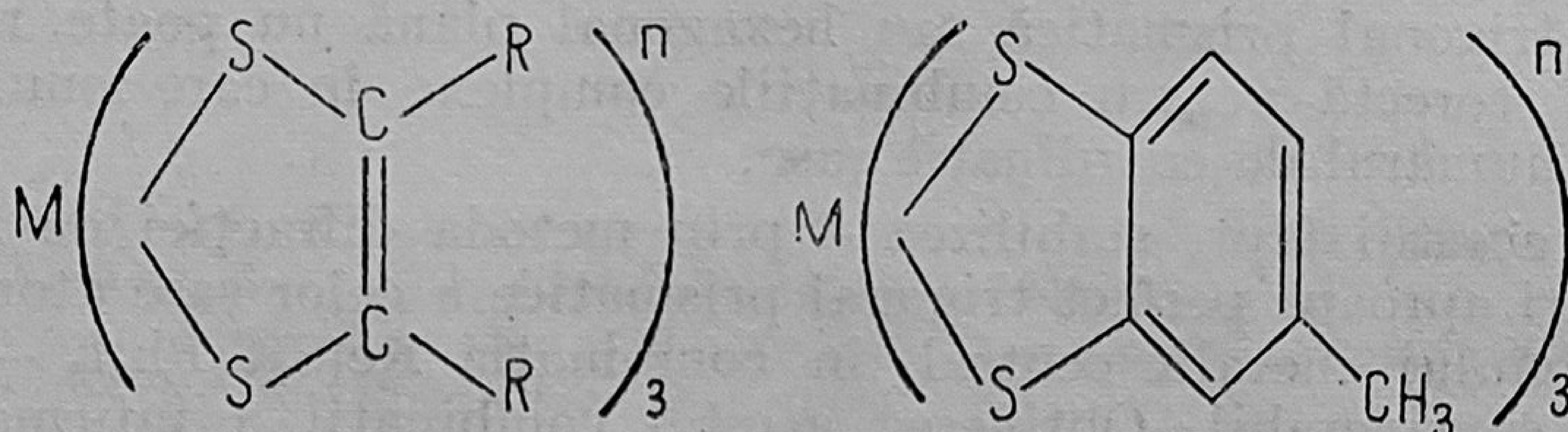


R=CN, CF_3, C_6H_5, CH_3, H

iar elementele care funcţionează ca ioni metalici centrali în aceste combinaţii sînt Co, Fe, Ru, Os, Re, Cr, Mo, W şi V.

Pentru aceşti liganzi se folosesc, în general, următoarele prescurtări:
$S_2C_2(NC)_2$=mnt (maleonitrilditiol)
toluen-3, 4-ditiol=tdt
benzen-1, 2-ditiol=bdt

Combinaţiile complexe hexacoordinate, pe care le formează aceşti liganzi, aparţin următoarelor tipuri generale:

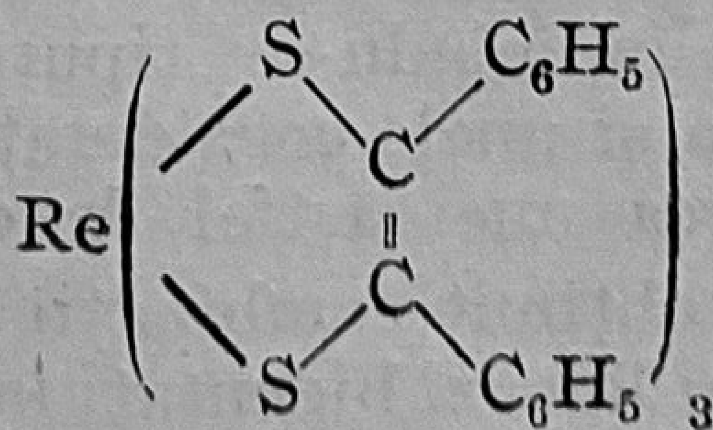


Prezenţa indicelui *n* este justificată de faptul că sistemele $M(S_2C_2R_2)_3^n$ se caracterizează prin existenţa mai multor specii, legate între ele prin reacţii de transfer de electroni.

Deoarece în cele ce urmează vor fi discutate numai aspectele referitoare la configuraţia spaţială a acestor combinaţii, vor fi considerate numai speciile neutre.

O structură trigonal prismatică a fost sugerată prima oară pentru unele combinaţii complexe ale cobaltului trivalent, cu liganzi bidentaţi conţinînd sulf, pe baza diferenţei observate între spectrele electronice ale acestor combinaţii şi acelea ale combinaţiilor cu structură tipic octaedrică.

Pentru combinaţiile de tipurile indicate mai sus, geometria trigonal prismatică a fost stabilită fie folosind metode directe ca determinări de raze X pe monocristale $Re(S_2C_2Ph_2)_3$, $Mo(S_2C_2H_2)_3$ şi $V(S_2C_2Ph_2)_3$, fie folosind metode mai puţin directe.



Astfel, determinînd structura cristalină și moleculară a combinației $Re(S_2C_2Ph_2)_3$, Eisenberg și Ibers [2] stabilesc că ionul metalic central este înconjurat de șase atomi de sulf echidistanți, într-o coordinare trigonal prismatică. Aceeași coordinare a fost stabilită de Smith [3] pe baza unei analize structurale cu raze X pentru combinația $Mo(S_2C_2H_2)_3$, iar de Eisenberg și colaboratorii [5] pentru combinația $V(S_2C_2Ph_2)_3$.

Pentru alte combinații de acest tip coordinația trigonal prismatică a fost stabilită pe baza izomorfismului — stabilit prin măsurători de raze X — ca și pe baza măsurătorilor spectroscopice.

Astfel, de exemplu, izomorfismul combinațiilor $Cr(S_2C_2Ph_2)_3$ și $V(S_2C_2Ph_2)_3$ — stabilit prin măsurători de raze X — este interpretat ca indicînd aceeași structură în stare solidă pentru ambele combinații, adică permite atribuirea unei structuri trigonal prismatice combinației $Cr(S_2C_2Ph_2)_3$.

Pe de altă parte, faptul că în soluție de cloroform, spectrele electronice ale celor două combinații considerate sînt practic identice cu spectrele lor în stare solidă, arată că în ambele cazuri, structura trigonal prismatică este menținută și în soluție. Compararea mai departe a spectrului de absorbție al combinației $V(S_2C_2Ph_2)_3^-$ cu acela al combinației izoelectronice $Cr(S_2C_2Ph_2)_3$, permite atribuirea aceleiași coordinații trigonal prismatice și compusului anionic.

Măsurători de același gen indică o structură analogă și pentru combinațiile cu formulele generale $M(S_2C_2Ph_2)_3$, $M(tdt)_3$ și $M(bdt)_3$ în care M este Re, W și Mo.

Pe baza datelor structurale existente se pot face unele aprecieri asupra factorilor care contribuie la stabilizarea geometriei trigonal prismatice.

Datele obținute pentru combinațiile $V(S_2C_2Ph_2)_3$, $Re(S_2C_2Ph_2)_3$ și $Mo(S_2C_2H_2)_3$ arată că dimensiunile medii ale prismei sînt uimitor de asemănătoare pentru toate aceste combinații.

Concluzia deosebit de importantă și interesantă, care se desprinde din examinarea acestor trei structuri, este valoarea practic constantă în jur de 3,07 A° a mediei distanței S-S interligand, independent de metalul central considerat.

Pentru cele trei combinații considerate mai sus această distanță are valorile: 3,064 A° pentru combinația $V(S_2C_2Ph_2)_3$, 3,050 A° pentru $Re(S_2C_2Ph_2)_3$ și 3,11 A° pentru $Mo(S_2C_2H_2)_3$.

Valoarea medie a distanței S-S se găsește în același domeniu, 3,05—3,11 A°, independent nu numai de natura ionului metalic central, ci și de geometria coordinației, după cum s-a constatat din determinările structurale efectuate asupra diverselor combinații plan-pătrate, conținînd liganzi de același tip.

Distanța S-S medie observată este relativ mică pentru atomi nelegați ai liganzilor și pare a indica prezența în aceste combinații a unor forțe de legătură între atomii donori (interligand) considerabil mai puternice, decît cele care apar în sistemele clasice [4] (plane, tetraedrice sau octaedrice).

În felul acesta, legătura S-S devine un factor important în stabilizarea coordinației trigonal prismatice, iar constatarea importantă, că lungimea legăturilor Re-S și Mo-S (2,325, respectiv 2,33 A°) nu este mult mai mare

decît lungimea legăturii V-S, este interpretată ca o consecință a rolului acestei legături în structura considerată.

Este posibil ca acești liganzi bidentați cu atomi donori sulf, care după cum s-a constatat, stabilizează configurația plan-pătrată, pentru un număr mare de ioni metalici centrali, cu structuri electronice neobișnuite, să stabilizeze — în combinațiile complexe cu număr de coordinație șase — structura trigonal prismatică, pentru o varietate tot atît de mare de ioni metalici.

[1] Werner, A. Z. *Anorg. Chem.*, 2, 267 (1893).
[2] Eisenberg, R. și Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3776, (1965); 88, 2874, (1966).
[3] Smith, A. E., Schrauzer, G. N., Mayweg, V. P. și Heinrich, W. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5 798, (1965).
[4] Stiefel, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2 956, (1966).
[5] Eisenberg, R., și Gray, B. *Inorg. Chem.*, 6, 1844, (1967).

Capitolul 7

COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMERE DE COORDINAȚIE MAI MARI DECÎT ȘASE

Posibilitatea unui ion metalic dat de a realiza o structură cu număr de coordinație înalt nu este susceptibilă de o interpretare teoretică riguroasă.

Cu toate acestea s-a constat că formarea unor astfel de combinații este, în general, favorizată de atracția electrostatică între un ion metalic central pozitiv și liganzi încărcați negativ, sau molecule polare. Pe de altă parte însă tendința pentru numere de coordinație mari este limitată de repulsia sterică și electrostatică între liganzi.

Din datele existente în literatura de specialitate referitoare la chimia combinațiilor complexe cu coordinație înaltă se ajunge la concluzia că liganzii cei mai potriviți pentru obținerea unor astfel de combinații pot fi grupați în următoarele categorii: (a) atomi cu volum mic ca fluorul sau hidrogenul (ionul ReH_9^{2-} reprezintă cel mai bun exemplu pentru hidrogen ca ligand într-o specie cu coordinație înaltă), (b) alți atomi metalici (ca, de exemplu, în $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ $Ta_6Cl_{12}^{2+}$ și borani); și (c) liganzi polidentați. Liganzii de tipul (b) sînt în general convenabili pentru elementele mai ușoare, unde orbitalele disponibile din punct de vedere energetic sînt considerabil limitate și singura cale pentru realizarea unui număr de coordinație înalt este formarea legăturilor policentrice.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva tipuri de combinații complexe cu numere de coordinație mai mari decît șase care au fost obținute și caracterizate prin diverse metode.

1. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE OPT, CONȚINÎND LIGANZI BIDENTAȚI CU ATOMI DONORI OXIGEN

Pe baza momentelor magnetice și a spectrelor de absorbție în domeniul vizibil și ultraviolet o serie de combinații conținînd ionul complex $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, preparate cu cîțiva ani în urmă au fost descrise ca posedînd

o structură tetraedrică. Cercetările efectuate ulterior, asupra unor combinații înrudite, au condus la concluzia că în acest ion grupările NO_3^- pot să funcționeze ca liganzi bidentați, cu un astfel de aranjament al atomilor de oxigen în jurul ionului metalic central încît să producă un cîmp de simetrie aproximativ tetraedrică chiar dacă dispoziția reală a atomilor de oxigen nu ar avea această configurație.

Determinînd structura moleculară a combinației $[As(C_6H_5)_4]_2$ $[Co(NO_3)_4]$ pe monocristale, Cotton și Bergmann [1] au stabilit că fiecare ion azotat funcționează ca un ligand bidentat și prin urmare ionul metalic central are numărul de coordinație opt.

După cum indică aceste măsurători structurale, coordinarea celor patru liganzi la ionul metalic central se face astfel încît din cele opt legături Co—O, patru sînt mai scurte (fiind cuprinse între 2,03 și 2,11 A°) și definesc un bisfenoid alungit în timp ce celelalte patru legături sînt mai lungi (anume două de 2,36 și două de 2,54 A°) și definesc un bisfenoid turtit neregulat. Pe baza acestei structuri se poate explica în mod satisfăcător asemănarea observată între spectrele de absorbție în domeniul vizibil și susceptibilitățile magnetice ale acestei combinații și ale unei combinații de cobalt cu structură tetraedrică.

Din rezultatele obținute pe această cale, ca și din alte date existente în literatură, autorii stabilesc un principiu structural interesant, care scoate în evidență anumite caracteristici ale sistemului ligand considerat, caracteristici, care pot fi responsabile pentru apariția unei astfel de coordinații.

Conform acestui principiu, un ligand poliatomic în care doi atomi echivalenți din punct de vedere chimic se găsesc mult mai aproape unul de altul, decît în cazul în care aceștia ar fi independenți, interacționează prin ambii atomi în așa fel încît pozițiile medii ale perechilor de atomi sînt situate aproximativ, la vîrfurile unuia din poliedrele de coordinație obișnuite (octaedru, tetraedru).

Acest principiu structural reprezintă generalizarea unei observații făcute anterior (2), anume că în combinațiile de tipul $Co(R_3PO)_2(NO_3)_2$, fiecare ion azotat bidentat ocupă ca un întreg, un vîrf al unui tetraedru distorsionat, în jurului ionului de cobalt.

În ionul $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, acest lucru se manifestă prin faptul că centrele ionilor azotat coordinați la ionul metalic central prin intermediul a doi atomi de oxigen, sînt situate la vîrfurile unui tetraedru turtit.

În aceste condiții, ionul metalic central se găsește într-un cîmp aproximativ tetraedric, ceea ce concordă cu datele magnetice și spectroscopice, obținute pentru aceste combinații.

Datorită structurii interne a ionului azotat, patru din distanțele O...O sînt foarte scurte (~2,1 A°), ceea ce permite aranjarea unui număr așa de mare de atomi de oxigen în jurul ionului metalic central, cu menținerea celorlalte contacte O...O la o distanță egală, sau aproape egală cu suma normală a razelor neliante. Acest fapt este considerat a fi factorul important în realizarea unei astfel de structuri.

Caracteristici structurale asemănătoare pot fi realizate şi în alte sisteme — cu alţi liganzi şi alţi ioni metalici.

Astfel, analogia observată în comportarea magnetică şi spectrală a combinaţiilor $[As(C_6H_5)_4]_2[Co(O_2CCF_3)_4]$ şi $[As(C_6H_5)_4]_2[Co(NO_3)_4]$ permite atribuirea unei structuri octacoordinate şi primei combinaţii.

Datorită faptului că în ionul $[Cr(O_2)_4]^{3-}$, distanţele O...O scurte sînt numai de 1,41 A°— în comparaţie cu ~2,1 A° în ionul $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ — structura realizată de acesta este mult mai regulată. Astfel, toate distanţele Cr—O sînt într-un domeniu de 0,1 A°, iar centrele celor patru grupări O_2^{2-} formează un tetraedru uşor turtit.

În combinaţia $Co[(CH_3)_3PO]_2(NO_3)_2$ [3], în care la ionul metalic central sînt coordinaţi numai şase atomi de oxigen, ambii atomi de oxigen ai fiecărei grupări azotat sînt aproximativ echidistanţi de ionul metalic. În combinaţia $Mg_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, fiecare ion de ceriu este înconjurat de şase ioni NO_3^-, fiecare funcţionînd ca un ligand bidentat. Numărul de coordinaţie real al ceriului în această combinaţie este astfel 12. Centrele perechilor de atomi de oxigen coordinaţi sînt situate însă aproximativ la vîrfurile unui octaedru [4].

Alte combinaţii complexe, cu numărul de coordinaţie opt, analoge celor discutate mai sus, sînt acelea care conţin ca ligand bidentat ionul NO_2^-.

Deşi combinaţii, corespunzînd formulei generale $(cation)_2M(NO_2)_4$ sînt cunoscute de mult (de exemplu, $K_2M(NO_2)_4$, M=Pd sau Pt) datele structurale referitoare la stereochimia lor sînt totuşi limitate.

Goodgame şi Hitchmann [5] au preparat o serie de combinaţii conţinînd anionii $M(NO_2)_4^{2-}$, unde M^{II}=Mn, Co, Cu şi Zn.

Pe baza datelor obţinute din spectrele IR şi electronice ca şi a determinărilor magnetice s-a ajuns la concluzia că ionii complecşi $M(NO_2)_4^{2-}$ unde M^{II}=Mn, Cd, Hg adoptă o structură diferită de aceea a ionilor $M(NO_2)_4^{2-}$, unde M^{II}=Co, Cu, Zn. Astfel s-a stabilit, de exemplu, că în ionii complecşi $Mn(NO_2)_4^{2-}$ şi $Co(NO_2)_4^{2-}$ grupările nitrit funcţionează ca liganzi bidentaţi, realizînd o coordinare destul de simetrică în primul compus şi nesimetrică în ultimul.

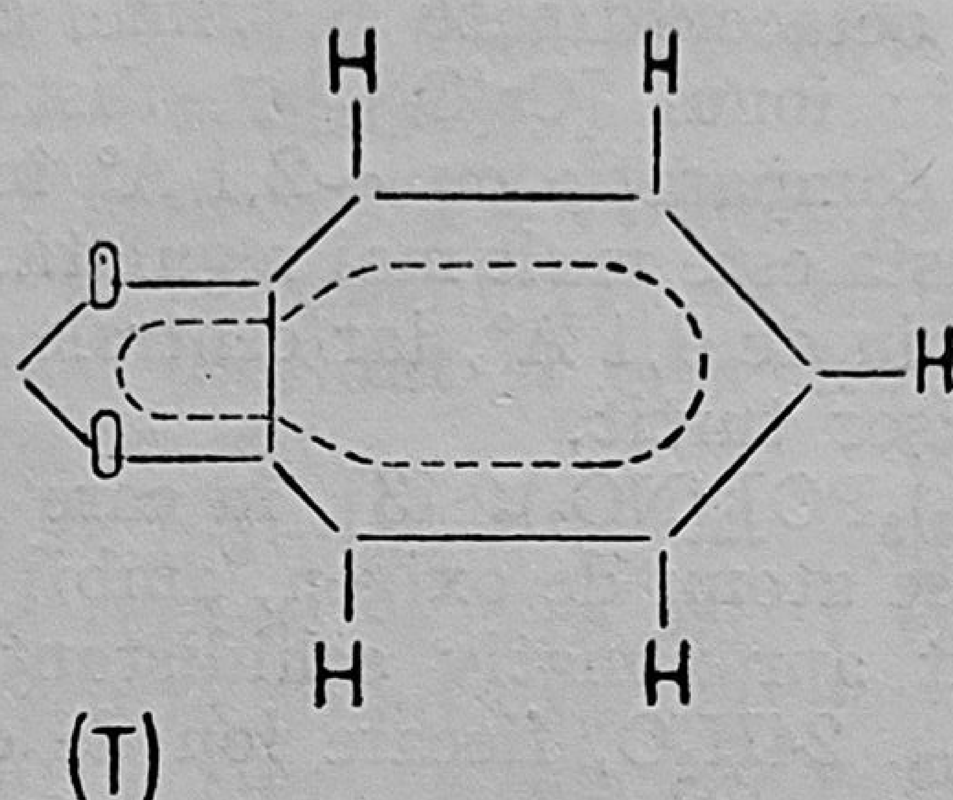
Spectrul de absorbţie electronic şi momentul magnetic al combinaţiei (o cat) $Co(NO_2)_4$ (unde o cat =[o-xililen bi(trifenilfosfonium)$^{2+}$] sînt foarte asemănătoare cu acelea observate pentru combinaţia $(Me_4N)_2Co(NO_3)_4$, ceea ce ar indica o vecinătate asemănătoare a ionului metalic central, în cele două combinaţii.

Valorile frecvenţelor de valenţă N—O pentru ionul $Co(NO_2)_4^{2-}$ pot fi de asemenea interpretate pe baza unei structuri cu grupări NO_2^- bidentate, dar cu o legătură Co—O mai scurtă decît cealaltă.

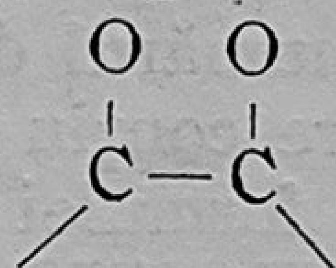
Datele referitoare la ionii complecşi de cupru şi zinc indică coordinarea anionilor NO_2^- prin oxigen, dar nu sînt suficiente pentru a arăta dacă aceşti ioni sînt monodentaţi sau funcţionează ca liganzi bidentaţi într-o coordinare nesimetrică.

Deşi, în general, factorii sterici împiedică realizarea numerelor de coordinaţie mari în combinaţiile complexe conţinînd liganzi polidentaţi, cu

toate acestea, cu anumiți liganzi s-au realizat astfel de combinații. Un ligand bidentat, care din punct de vedere structural este deosebit de indicat pentru formarea structurilor cu numere de coordinație înalte, este anionul derivat de la tropolonă, cu formula:

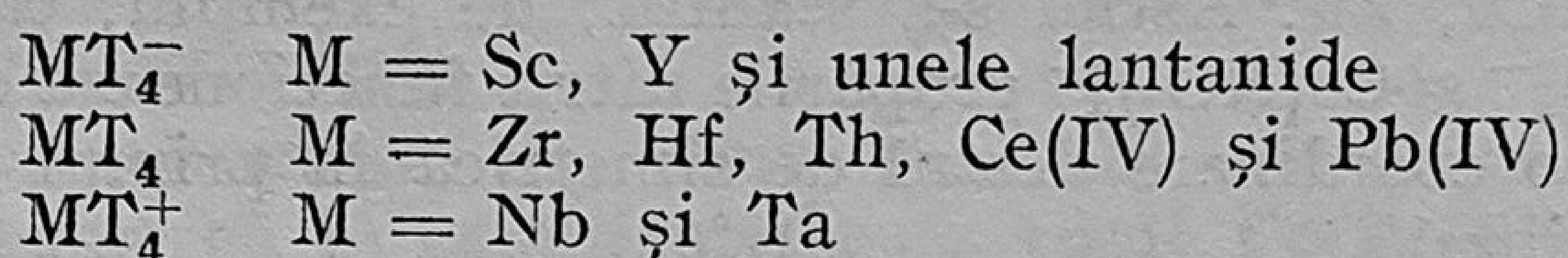


Posibilitatea acestui ligand de a genera combinații complexe cu numere de coordinație înalte este atribuită compactității lui, consecință a structurii coplanare a ciclului, ca și rigidității grupării lui funcționale:



Stabilitatea deosebită a chelaților conținînd acest ligand ar putea fi atribuită sistemului π delocalizat.

Muetterties și Wright [6] au preparat și au studiat proprietățile unei serii de combinații complexe, conținînd anionul tropolonă, cu următoarele elemente: Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, lantanide, In, Sn, și Pb. S-au obținut astfel combinații complexe, care aparțin următoarelor tipuri generale:



MT_4^- M = Sc, Y și unele lantanide
MT_4 M = Zr, Hf, Th, Ce(IV) și Pb(IV)
MT_4^+ M = Nb și Ta

ca și unele combinații mixte.

O caracteristică a unor chelați cu tropolonă este culoarea lor intensă. Pentru unele combinații autorii atribuie culoarea unui transfer de electroni de la ligand la ionul metalic central. În cazul combinațiilor de ceriu și plumb tetravalent, intens colorate, contribuția unui astfel de proces pare evidentă. Ușurința cu care are loc acest transfer de electroni în combinațiile considerate, contribuie fără îndoială și la scăderea stabilității termice. Spre deosebire de acestea, combinațiile în care ionul metalic central este zirconiu, hafniu și toriu tetravalent, mult mai rezistente la reducere, sînt aproape incolore și se caracterizează printr-o stabilitate considerabilă.

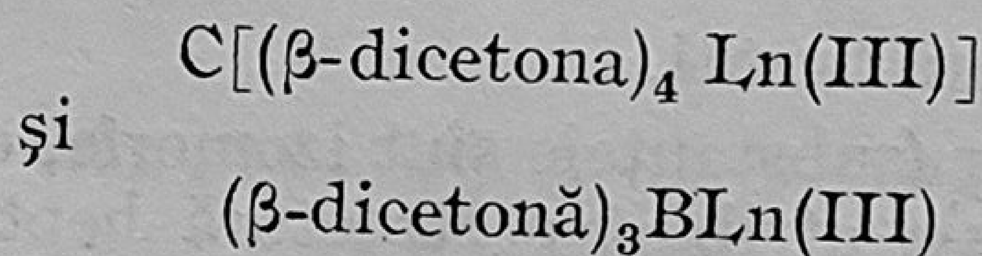
În unele combinații, conținînd acest ligand, ca cele de tipul trichelaților de itriu și lantanide, atomii de oxigen ai anionului tropolonei chelate, par să fie tricoordinați.

Din cercetările efectuate asupra acestor combinaţii se ajunge la concluzia că pentru elementele din grupele principale, proprietatea de a forma cu acest ligand chelaţi cu numere de coordinaţie mai mari decît şase apare numai în perioada a patra — indiu şi staniu, configuraţie d^{10}. Pentru elementele din subgrupe, tendinţa către o coordinaţie mai înaltă apare mai devreme, şi anume în perioada a treia scandiu, ScT_4^- şi titan, TiT_3Cl, configuraţie d^0. Pentru elementele din grupa a treia, perioadele a patra şi a cincea, trichelaţii conţinînd acest ligand nu par să fie combinaţii discrete şi proprietăţile lor în stare solidă pot fi explicate numai pe baza unei structuri polimere, cu ioni metalici hepta- sau octacoordinaţi (Y, La şi unele lantanide). Comportarea acestor combinaţii este total diferită de aceea a trichelaţilor de rodiu şi indiu. Rezultatele obţinute folosind acest ligand arată în mod clar tendinţa mai mare pentru numere de coordinaţie înalte a ionilor metalici cu configuraţie d^0, faţă de ionii cu configuraţie d^{10}.

Altă clasă de combinaţii complexe în care s-au realizat coordinaţii mai mari decît şase sînt chelaţii cu β-dicetone.

Structura octacoordinată a chelaţilor de zirconiu, hafniu, toriu şi ceriu cu β-dicetone este bine cunoscută.

Bauer şi colaboratori [7] au preparat două serii de combinaţii complexe cu număr de coordinaţie opt, ale lantanidelor cu β-dicetone, de forma generală:



$$C[(\beta\text{-dicetona})_4\,Ln(III)]$$

şi

$$(\beta\text{-dicetonă})_3BLn(III)$$

(în care C este un cation de amoniu substituit, B este un ligand bidentat neutru şi Ln este europiu, gadoliniu sau terbiu.)

Datele chimice şi spectroscopice arată că în combinaţiile complexe de primul tip, cei opt atomi de oxigen sînt practic echivalenţi şi că ionii metalici centrali au numărul de coordinaţie opt.

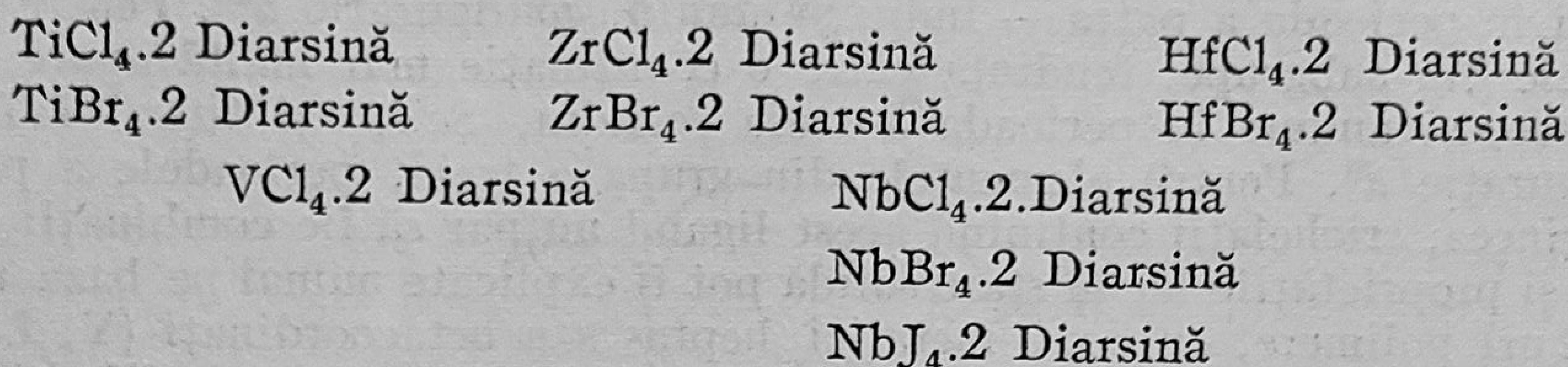
Studiile efectuate în acest domeniu au arătat că unii ioni trivalenţi ai lantanidelor pot să realizeze un număr de coordinaţie mai mare decît şase, chiar în soluţie.

O structură cu număr de coordinaţie opt a fost stabilită — prin determinări structurale — [8] şi pentru combinaţia $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3H_2O$, în care ionul metalic coordinează trei anioni ai acetilacetonei şi două molecule de apă.

2. COMBINAŢII COMPLEXE CU LIGANZI BIDENTAŢI CONŢINÎND ARSEN

Un alt ligand bidentat pentru care s-a constatat proprietatea de a stabiliza, în combinaţiile complexe ale elementelor din grupele a patra şi a cincea, structuri cu coordinaţie înaltă (şapte şi opt) este *o*-feni-

len bi-dimetilarsina, o-$C_6H_4-(AsMe_2)_2$ (Diarsina). Au fost obținute combinații complexe octacoordinate de forma generală MX_4. 2 Diarsină (9,10), și anume:



$TiCl_4$.2 Diarsină $ZrCl_4$.2 Diarsină $HfCl_4$.2 Diarsină
$TiBr_4$.2 Diarsină $ZrBr_4$.2 Diarsină $HfBr_4$.2 Diarsină
VCl_4.2 Diarsină $NbCl_4$.2.Diarsină
$NbBr_4$.2 Diarsină
NbJ_4.2 Diarsină

Nyholm și Fergusson [11] au semnalat de asemenea obținerea unor cationi complecși monovalenți de technețiu și reniu de forma $[MX_4.2\ Diarsina]^+$, unde X este Cl^- sau Br^-.

Combinațiile complexe de niobiu, menționate mai sus, par să fie primele în care s-a stabilit o structură octacoordinată pentru acest element și printre foarte puținele combinații de niobiu tetravalent paramagnetice.

Folosind același ligand Clark și colaboratorii [12] au obținut și combinații complexe de forma generală



MX_5.Diarsină

în care M este niobiu sau tantal.

Pe baza proprietăților lor (substanțele sînt izomorfe, diamagnetice, monomere, neconducătoare) li s-a atribuit o structură heptacoordinată.

Faptul că, în ultima vreme combinațiile complexe cu structură octacoordinată au devenit tot mai frecvente, a stimulat cercetarea factorilor care controlează geometria poliedrului de coordinație în aceste combinații.

Datele existente referitoare la configurația combinațiilor complexe cu număr de coordinație opt indică prezența a numai două din diversele aranjamente posibile a celor patru liganzi bidentați în jurul unui atom metalic central. Acestea sînt configurația antiprismă pătrată (D_2) care apare, de exemplu, în combinația Zr $(acac)_4$, în stare solidă și configurația dodecaedrică (D_{2d}), care apare, de exemplu, în ionul complex $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$, în stare solidă.

Încercînd să stabilească factorii care determină forma poliedrului de coordinație într-o combinație complexă cu număr de coordinație opt, Parish și Perkins [13] calculează energiile relative de repulsie ligand-ligand pentru cele două configurații antiprismă pătrată și dodecaedru.

Energiile calculate sînt foarte asemănătoare, ele nu diferă prin mai mult decît circa o kcal/mol — configurația antiprismă fiind, în general, mai stabilă.

Deși efectul de ecranare al ionului metalic central nu poate fi apreciat în mod exact, se poate afirma că acesta are o contribuție importantă numai în cazul unor interacții electrostatice, adică într-o combinație complexă cu caracter polar apreciabil.

Luarea în considerare a acestui efect, care se manifestă prin reducerea contribuției interacțiilor între liganzii separați prin ionul metalic, conduce la concluzia că într-o combinație complexă cu caracter puternic polar, configurația dodecaedrică poate fi stabilizată prin cîteva kcal/mol.

Energiile de stabilizare în cîmp cristalin, calculate pe baza unui model de sarcini punctiforme, pentru cele două configurații, sînt de asemenea asemănătoare.

Diferențele de energie între cele două configurații fiind, în general, mici pare puțin probabil ca efectele de repulsie, prin ele înșile, să determine forma poliedrului de coordinație caracteristic combinației complexe date cu număr de coordinație opt.

Combinațiile complexe puternic polare, pentru care configurația dodecaedrică (sau cubică) poate fi stabilizată considerabil prin efecte coulombiene față de structura antiprisma, par să reprezinte excepții posibile de la afirmația făcută mai sus.

Fără îndoială că pe lîngă repulsia ligand-ligand care în unele cazuri poate avea o contribuție importantă la fixarea stereochimiei acestor combinații, alte efecte ca legătură π pot fi la fel de importante.

[1] Cotton, F. A. și Bergman, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2941, (1964).
[2] Cotton, F. A., Goodgame, D. M. L. și Soderberg, R. H., *Inorg. Chem.*, 2, 1162, (1963).
[3] Cotton, F. A. și Soderberg, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2402, (1963).
[4] Zalkin, A., *J. Chem. Phys.*, 39, 2 881, (1963).
[5] Goodgame, D. M. L. și Hitchman, M. A. *J. Chem. Soc.*, (1967), 612.
[6] Muetterties, E. L. și Wright, C. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4706, (1965).
[7] Bauer, H., Blanc, J. și Ross, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5125, (1964).
[8] Cunningham, J. A., Sands, D. E. și Wagner, W. F. *Inorg. Chem.*, 6, 499, (1967).
[9] Clark, R. J. H., Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1962), 2 460.
[10] Clark, R. J. H., Kepert, D. L., Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1965), 2865.
[11] Fergusson, J. E. și Nyholm, R. S., *Chem. and Ind.*, 1958, 1555.
[12] Clark, R. J. H., Kepert, D. L. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1965). 2 877.
[13] Parish, R. V. și Perkins, P. G. *J. Chem. Soc.*, (1967), 345.

Capitolul 8

ECHILIBRE CONFIGURAŢIONALE

Stereochimia unor combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale bivalente ca nichel şi cobalt, — tetracoordinate pe baza formulării lor celei mai simple, este foarte frecvent complicată, atît în soluţie cît şi în faza solidă, de procese de asociere intermoleculară sau chelare intramoleculară suplimentară, sau prin stabilirea unor echilibre structurale, în soluţii de solvenţi care nu coordinează.

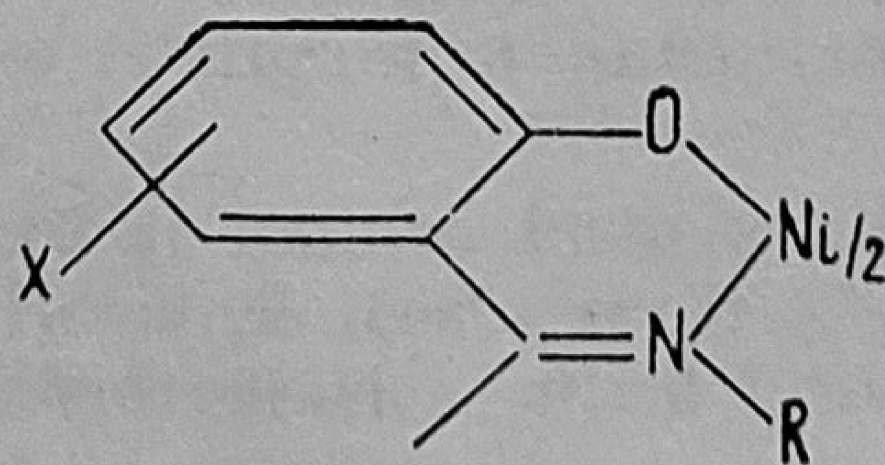
Echilibrele structurale cele mai frecvent întîlnite în soluţiile sau topiturile unor astfel de combinaţii complexe, anume echilibrul de asociere şi echilibrul plan pătrat-tetraedric, sînt însoţite de modificarea stării de spin a sistemului, conducînd astfel la o comportare magnetică anormală pentru combinaţiile respective.

În cele ce urmează vor fi considerate mai îndeaproape aceste echilibre structurale ca şi influenţa lor asupra comportării magnetice a combinaţiilor complexe.

1. ECHILIBRE DE ASOCIERE

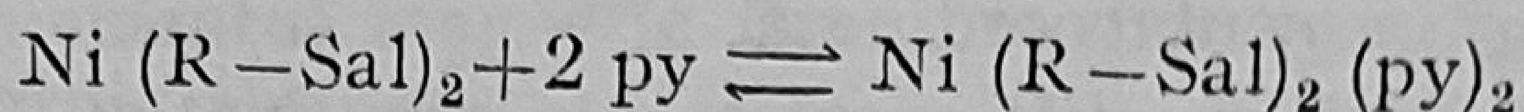
Dintre combinaţiile complexe pentru care, asemenea asocieri intermoleculare au fost bine stabilite, fac parte combinaţiile nichelului bivalent cu salicilaldimine N-alchil substituite şi β-dicetone.

[Datorită comportării lor magnetice anormale, combinaţiile complexe ale nichelului cu salicilaldimine, N— substituite, de forma generală:



au fost obiectul a numeroase cercetări. Willis și Mellor [1] au observat că unele combinații complexe de tipul indicat mai sus, anume $Ni(HO\text{-}Sal)_2$ și $Ni(Me\text{-}Sal)_2$, ambele diamagnetice în stare solidă devin parțial paramagnetice în cloroform, și complet paramagnetice în piridină. În cloroform, momentele magnetice ale acestor combinații variază între 1,1 și 2,2 M.B., în timp ce în piridină momentul magnetic este 3,1. M.B. pentru ambele combinații.

Paramagnetismul acestor combinații în piridină s-a explicat ușor pe baza echilibrului:



$$Ni\,(R-Sal)_2 + 2\,py \rightleftharpoons Ni\,(R-Sal)_2\,(py)_2$$

care la temperatura camerei este aproape complet deplasat spre dreapta. Introducerea unui component axial, în urma acestei interacții solvent-solvat, conduce la o stare fundamentală triplet, ceea ce explică paramagnetismul observat.

Izolarea speciilor hexacoordinate, cu piridină în stare solidă [2] ca și posibilitatea de interpretare a spectrelor lor de absorbție în domeniul vizibil, pe baza unei simetrii aproape octaedrice, au adus o dovadă suplimentară pentru explicarea propusă, referitor la comportarea magnetică anormală a acestor combinații.

Dacă interpretarea paramagnetismului acestor combinații în soluție de piridină pare relativ simplă, originea paramagnetismului în solvenți care nu coordinează, este mai puțin evidentă. O primă explicație a acestei comportări presupune existența unui echilibru configurațional dependent de temperatură și concentrație, între specii plane (diamagnetice) și tetraedrice (paramagnetice). A doua explicație presupune că perturbarea axială slabă, produsă de moleculele solventului, coboară o stare triplet în interiorul domeniul termic.

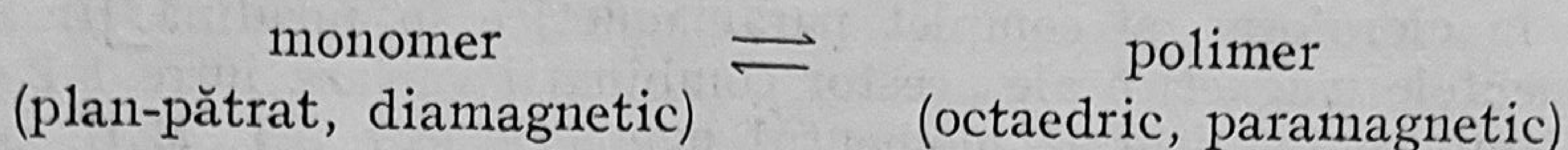
Conform acestei interpretări, speciile existente în soluție au o structură plană, comportarea magnetică anormală fiind o consecință a populării dependente de temperatură a unei stări fundamentale singlet și a unei stări triplet superioare, accesibilă termic. Pe baza unei asemenea interpretări se prevede că proprietățile magnetice și spectrale ale combinațiilor respective la o temperatură dată să fie independente de concentrația soluției.

Determinările efectuate asupra susceptibilității magnetice a combinației $Ni(Me-Sal)_2$ în cloroform și benzen indică o creștere a momentului magnetic cu concentrația [3].

Dependența momentului magnetic de concentrație, în solvenți care nu coordinează, determinări de greutate moleculară ca și studii de rezonanță magnetică nucleară (r.m.n.), au stabilit că cel puțin în unele cazuri, factorul determinant al paramagnetismului observat la soluțiile combinațiilor de acest tip este asocierea intermoleculară.

Această asociere intermoleculară, care este o consecință a interacțiunii solvat-solvat, are un efect considerabil asupra comportării magnetice a combinațiilor respective.

Proprietățile generale ale soluțiilor acestor combinații și în special, comportarea lor magnetică anormală pot fi explicate pe baza unui echilibru de asociere de forma:



care se stabilește ca rezultat al coordinării atomilor donori ai unor molecule de către ionul metalic central al altei molecule, în așa mod încît ionul metalic central al fiecărei molecule să realizeze o coordinare pseudooctaedrică sau cel puțin pentacoordinată.

Nu s-a stabilit dacă speciile asociate ale combinației $Ni(Me-Sal)_2$ sînt dimeri sau agregate mai înalte. Independent însă de natura detaliată a acestor specii asociate, pentru stabilizarea unei stări fundamentale triplet, este necesar să se realizeze o structură în care ionul metalic central este cel puțin pentacoordinat.

Combinația $Ni(Me-Sal)_2$ prezintă un paramagnetism parțial chiar în stare topită. La încălzire substanța se transformă într-un produs paramagnetic, probabil cu structură octaedrică polimeră.

În același mod s-a explicat comportarea magnetică anormală a combinațiilor complexe ale nichelului bivalent cu N-alchil salicilaldimine. În soluțiile acestor combinații, în solvenți care nu coordinează se stabilește un echilibru dependent de temperatură, solvent și concentrație, între specii diamagnetice monomere și specii paramagnetice asociate, în care starea triplet a unora sau a tuturor ionilor de nichel, este stabilizată prin interacții axiale.

Astfel, combinațiile complexe, pentru care R = Et, *n*-Pr, *n*-Bu, *n*-pentil, benzil și alil sînt complet paramagnetice la temperatura camerei în piridină, în timp ce în benzen și cloroform, posedă un moment magnetic care variază de la 0,2–1,0 M.B.; pentru o temperatură dată, momentele magnetice variază cu concentrația. Existența speciilor asociate a fost stabilită și direct prin determinări de greutate moleculară.

Pe baza datelor magnetice obținute se ajunge la concluzia unui grad de asociere considerabil mai mare pentru combinația $Ni(Me-Sal)_2$, decît pentru combinațiile în care R este un *n*-alchil. Această comportare este în concordanță cu structura de dimer produsă pentru speciile asociate, deoarece în aceste condiții, interacția laterală între monomeri trebuie să fie influențată de particularitățile sterice ale radicalului R.

Alte rezultate, care pot fi privite ca o dovadă a relației între paramagnetismul soluției unor combinații complexe ale nichelului bivalent și asocierea moleculară, sînt acelea referitoare la combinațiile analoge celor menționate mai sus, dar conținînd ca liganzi salicilaldimine N-aril substituite.

Cercetările efectuate asupra comportării magnetice și spectrale a combinațiilor de acest tip în solvenți care nu coordinează, au arătat [4] pe de o parte prezența speciilor monomere plane și a speciilor asociate paramagne-

tice, iar pe de altă parte posibilitatea de conversie, la temperaturi ridicate, la modificaţia tetraedrică [5].

Aceste cercetări au arătat că proprietăţile magnetice şi spectrale ale soluţiilor acestor combinaţii şi prin urmare gradul asocierii lor moleculare pot fi controlate de natura substituenţilor şi a poziţiei lor în porţiunea aril al moleculei.

Astfel combinaţiile în care R este fenil, sau fenil *p*-substituit sînt fie diamagnetice, fie complet paramagnetice, în stare solidă. Independent însă de natura lor în fază solidă, în soluţie aceste combinaţii sînt puternic paramagnetice (momentul magnetic fiind cuprins între 2,8 şi 3,1 M.B) şi prin urmare puternic asociate.

Combinaţiile complexe în care R este fenil *m*-substituit, paramagnetice în stare solidă, — sînt de asemenea puternic paramagnetice în soluţie (momentul magnetic fiind cuprins între 3,2 şi 3,3 M.B.), deci puternic asociate.

Combinaţiile complexe în care R = aril *o*-substituit (R = *o*-tolil, α-naftil 2,4 şi 2,5-$C_6H_3Me_2$) diamagnetice în stare solidă sînt monomeri şi diamagnetice sau foarte slab paramagnetice ($\leqslant 1$ M.B.) în soluţie. În intervalul de temperatură de la 25° la 180°, aceste soluţii nu arată nici o caracteristică spectrală care să poată fi atribuită speciilor tetraedrice sau asociate. Prezenţa unui substituent în poziţie orto, pare să împiedice asocierea, prin menţinerea ciclului fenil, aproximativ normal la planul ciclului chelat.

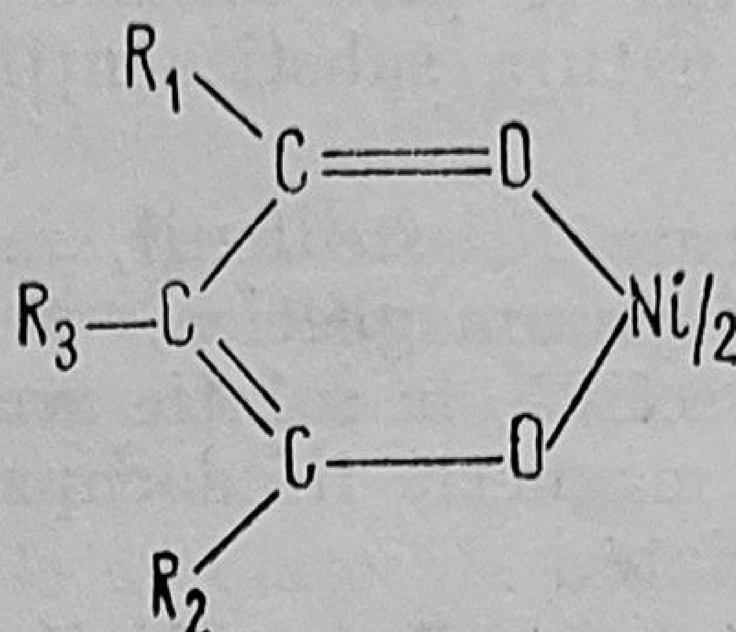
Cea de-a doua categorie de combinaţii complexe, care prezintă o comportare magnetică anormală, explicată pe baza unui mecanism de asociere intermoleculară, cuprinde combinaţii complexe cu β-dicetone. Dintre acestea cea mai bine caracterizată este acetilacetonatul de nichel, $Ni(acac)_2$ ca şi o serie de combinaţii complexe cu β-dicetone substituite. Determinările de raze X, efectuate asupra combinaţiei $Ni(acac)_2$ în stare solidă au stabilit o structură de trimer în care unii din atomii de oxigen ai ligandului servesc ca punţi între ionii de nichel, în aşa fel încît toţi ionii metalici centrali devin coordinaţi octaedric.

Determinări de greutate moleculară în solvenţi care nu coordinează, arată că aceste unităţi structurale trimere se menţin şi în aceste condiţii. Momentul magnetic al acestei combinaţii atît în stare solidă cît şi în soluţie de benzen are o valoare de $\mu_{ef}=3{,}2$. M.B.

Spectrele de absorbţie ale soluţiilor acestei combinaţii în solvenţi care nu coordinează pot fi interpretate în mod satisfăcător, pe baza unei structuri octaedrice.

Prepararea şi caracterizarea unor combinaţii complexe înrudite, conţinînd β-dicetone cu substituenţi voluminoşi, a permis obţinerea unor concluzii stereochimice importante, referitoare la acest proces de asociere intermoleculară [6]. Cercetările efectuate în acest sens au stabilit o legătură între comportarea magnetică a unor astfel de combinaţii complexe şi natura substituenţilor, sau mai exact între comportarea magnetică şi cerinţele sterice ale acestora. Astfel combinaţia cu formula indicată mai jos, în care

$R_1=R_2=-C(CH_3)_3$ și $R_3=H$, este dimagnetică în stare solidă în timp ce combinația pentru care $R_1=R_2=-CH(CH_3)_2, R_3=H$, este paramagnetică în stare solidă, cu un moment magnetic, μ_{ef} de 3,41 M.B. (297,4°K).



Soluțiile în toluen ale ultimei combinații arată momente magnetice — ca de altfel și spectre de absorbție — dependente de concentrație și temperatură, rezultate care pot fi interpretate presupunînd o distribuție dependentă de temperatură între monomeri și polimeri în soluție. Spre deosebire de aceasta, prima combinație rămîne diamagnetică în toate condițiile.

O stare fundamentală singlet în prima combinație poate fi atribuită cerințelor sterice ale grupărilor *t*-butil, care împiedică complet asocierea intermoleculară.

Pentru combinația complexă în care drept ligand funcționează β-dicetona cu grupări izopropil în locul grupărilor metil ale acetilacetonei, modelele moleculare arată că apropierea ionului central de nichel dintr-o moleculă, de atomii de oxigen ai unei altei molecule, determină o deformare mică. Această deformare este compensată de realizarea unei coordinații octaedrice, în stare solidă.

O dovadă suplimentară în sprijinul faptului că paramagnetismul combinațiilor complexe de nichel cu β-dicetone poate fi atribuit interacțiilor intermoleculare, rezultă din cercetările efectuate asupra combinației bi-(3-fenil,2,4-pentandiona) Ni(II)($R_1=R_2=CH_3$, $R_3=C_6H_5$) [6]. Această combinație, diamagnetică în stare solidă, arată în toluen o comportare analogă combinației (2,6-dimetil-3,5-heptandiona)$_2$Ni(II) ($R_1=R_2=-CH(CH_3)_2$). Modelele moleculare construite pentru această combinație arată că datorită vecinătății grupelor metil, gruparea fenil nu poate fi coplanară cu ciclu chelat, ci devine perpendiculară pe acest ciclu, împiedicînd astfel asocierea intermoleculară.

2. ECHILIBRUL PLAN-PĂTRAT TETRAEDRIC

O problemă încă incomplet rezolvată în stereochimia combinațiilor complexe tetracoordinate — ale unui ion metalic dat cu diferiți liganzi sau într-o serie de combinații ale aceluiași ligand cu ioni metalici diferiți, — este aceea referitoare la stabilizarea preferențială a izomerului plan sau tetraedric.

În general, preferinţa unui ion metalic tranziţional dat pentru o configuraţie tetraedrică sau plan-pătrată este determinată de următorii factori principali:

— Energia de stabilizare în cîmp cristalin şi

— Repulsia reciprocă între liganzi, care la rîndul ei depinde de volumul liganzilor şi de electronegativitatea lor.

Pentru a putea aprecia contribuţia energiei de stabilizare în cîmp cristalin, la fixarea configuraţiei adoptate de o combinaţie complexă tetracoordinată dată, în tabela de mai jos sînt indicate valorile acestor energii pentru diversele configuraţii d^n, în cazul cîmpului slab şi puternic.

Tabela

Energiile de stabilizare în cîmp cristalin pentru configuraţiile tetraedrică şi plan-pătrată (în unităţi Δ)

Configuraţia electronică	Cîmp slab		Cîmp puternic	
	Tetraedric	Plan-pătrat	Tetraedric	Plan-pătrat
d^0	0	0	0	0
d^1	0,27	0,51	0,27	0,51
d^2	0,53	1,03	0,53	1,03
d^3	0,36	1,46	0,80	1,46
d^4	0,18	1,23	1,07	1,97
d^5	0	0	0,89	2,48
d^6	0,27	0,51	0,71	2,91
d^7	0,53	1,03	0,53	2,68
d^8	0,36	1,46	0,36	2,46
d^9	0,18	1,23	0,18	1,23
d^{10}	0	0	0	0

Datele prezentate în această tabelă arată că pentru fiecare configuraţie d^n, energia de stabilizare într-un cîmp de simetrie plan-pătrată este mai mare decît într-un cîmp de simetrie tetraedrică.

Cu alte cuvinte, dacă energia de stabilizare ar fi singurul factor determinant al configuraţiei, atunci toate combinaţiile complexe tetracoordinate — cu excepţia celor corespunzătoare configuraţiilor d^0, d^5 (spin liber) şi d^{10} pentru care energia de stabilizare este zero — ar trebui să aibă o structură plan-pătrată. Cu toate acestea s-a stabilit că repulsia sterică între liganzi este mai mică pentru configuraţia tetraedrică decît pentru cea plan-pătrată. Aceasta înseamnă că în cazul unor combinaţii complexe cu liganzi voluminoşi sau electronegativi, această repulsie destabilizează într-o măsură mai mare configuraţia plan-pătrată decît configuraţia tetraedrică.

Din cele indicate mai sus reiese că structura unei combinaţii complexe tetracoordinate va fi rezultatul contribuţiei celor doi factori principali menţionaţi. În anumite cazuri, fiecare poate deveni factorul determinant al configuraţiei.

Astfel, de exemplu, în combinaţiile complexe, în care ionul metalic central are configuraţia d^0, d^5 (spin liber) şi d^{10}, pentru care energia de stabili-

zare este zero, liganzii vor adopta o configurație tetraedrică, care conduce la micșorarea repulsiei lor reciproce.

Pentru celelalte configurații ale ionului metalic central însă repulsia între liganzi poate fi factorul determinant al structurii adoptate numai în cazurile în care energia de stabilizare este foarte mică.

Pe baza energiei de stabilizare, combinațiile complexe în care ionul metalic are configurația d^8 ar trebui să adopte întotdeauna o configurație plan-pătrată. Combinațiile elementelor d^8 mai grele, de exemplu, ale paladiului și platinei bivalente, prezintă într-adevăr independent de natura liganzilor, o structură plan-pătrată. Astfel, de exemplu, combinația $[NiCl_4]^{2-}$ are o structură tetraedrică în timp ce $[PtCl_4]^{2-}$ este plan-pătrată. Aceasta se explică prin faptul că pentru elementele din a doua și a treia serie tranzițională, pentru care Δ este destul de mare, repulsia între liganzi este puțin importantă, chiar dacă aceștia sînt electronegativi sau reprezintă grupări voluminoase.

Combinațiile complexe tetracoordinate ale nichelului bivalent ocupă o poziție cu totul specială din acest punct de vedere.

Configurația acestor combinații poate fi determinată cu o importanță relativă diferită de fiecare din factorii menționați, determinant al configurației fiind factorul cu cea mai mare contribuție. În unele cazuri însă contribuția acestor factori se poate echilibra în așa fel încît pot fi realizate ambele configurații.

Astfel, de exemplu, combinațiile de forma generală $Ni\,L_2X_2$ (X=halogen), în care L reprezintă un ligand voluminos ca Ph_3P, Ph_3PO sau Ph_3AsO adoptă o structură tetraedrică. Alte combinații ale acestui element dimpotrivă au o structură plan-pătrată în timp ce a treia categorie de combinații pot exista în același timp în cele două modificații.

O concluzie importantă care se desprinde din datele existente, referitoare la stereochimia combinațiilor complexe tetracoordinate este aceea că în condițiile în care cei doi factori determinanți ai configurației se echilibrează pot fi izolate ambele modificații, dar că în general variații foarte mici pot conduce la stabilizarea unei anumite modificații.

Datorită acestui fapt, studiul echilibrelor configuraționale, pe care le prezintă combinațiile complexe tetracoordinate ale unor metale tranziționale bivalente, prezintă un interes considerabil. Cercetările efectuate în ultima vreme în acest domeniu au urmărit — folosind, în general, condițiile în care ambii izomeri pot fi izolați — să elucideze factorii care controlează stabilizarea preferențială a unuia sau a celuilalt izomer.

Rezultatele cercetărilor efectuate în special asupra combinațiilor complexe ale nichelului bivalent au condus la concluzia că printr-o substituție controlată la un sistem de liganzi dat, diferența de energie liberă între stereoizomerii plan și tetraedric poate fi astfel aranjată încît să permită existența în cantități detectabile a ambelor modificații.

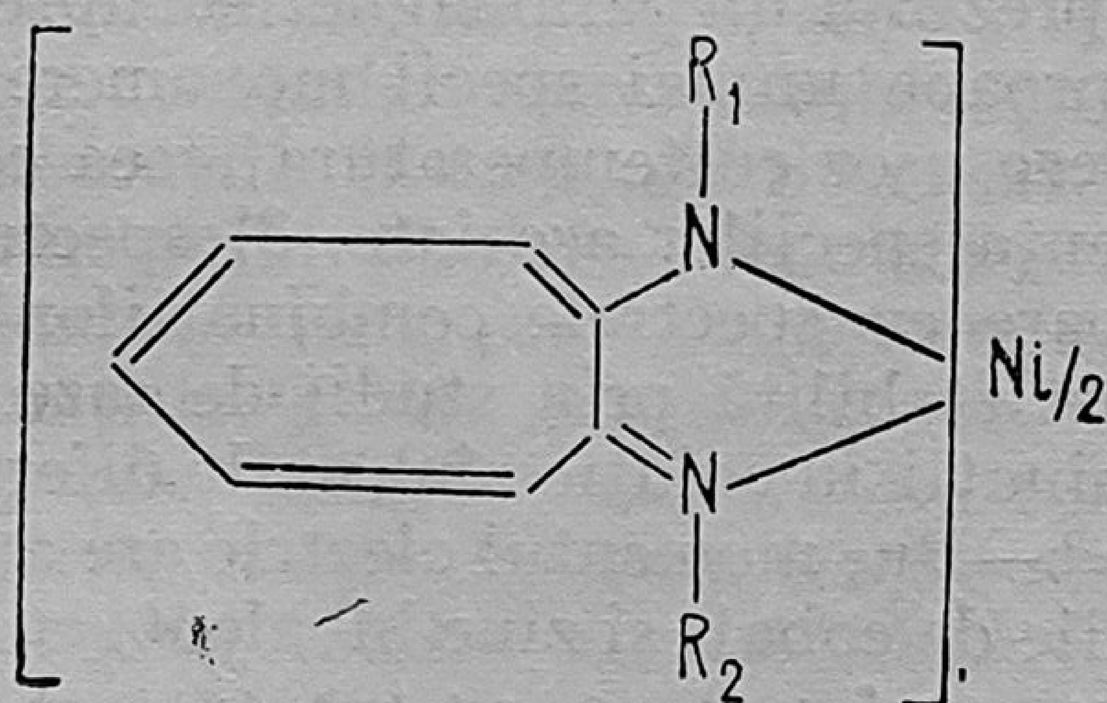
Recunoașterea echilibrului configurațional plan $\rightleftharpoons$ tetraedric, în soluții de solvenți care nu coordinează reprezintă unul dintre cele mai interesante și fundamentale aspecte ale dezvoltării recente în chimia combinațiilor complexe tetracoordinate ale unor metale tranziționale bivalente.

Un echilibru plan pătrat-tetraedric a fost propus cu ani în urmă, pentru explicarea comportării magnetice anormale a unor combinații complexe ale nichelului bivalent.

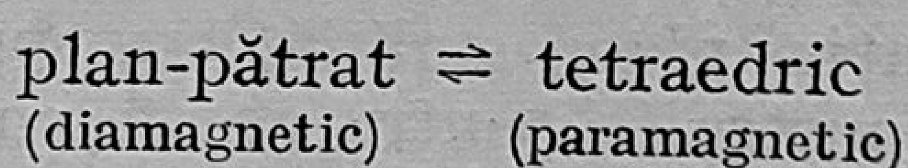
Existența echilibrului plan (spin-jos) ⇌ tetraedric (spin-înalt) a fost apoi stabilită în mod definitiv, pentru o serie de combinații complexe ale nichelului, care pot fi grupate în patru clase generale de chelați, conținînd ca liganzi: aminotroponimina,N,N'-disubstituită, salicilaldimine N-substituite, β-cetoamine și pirol-2-aldimina, ca și pentru unele combinații complexe de cobalt cu liganzi asemănători structural, celor indicați mai sus.

O comportare asemănătoare a fost observată și la combinațiile de forma $NiX_2(PR_3)_2$ care datorită particularităților pe care le prezintă vor fi discutate separat.

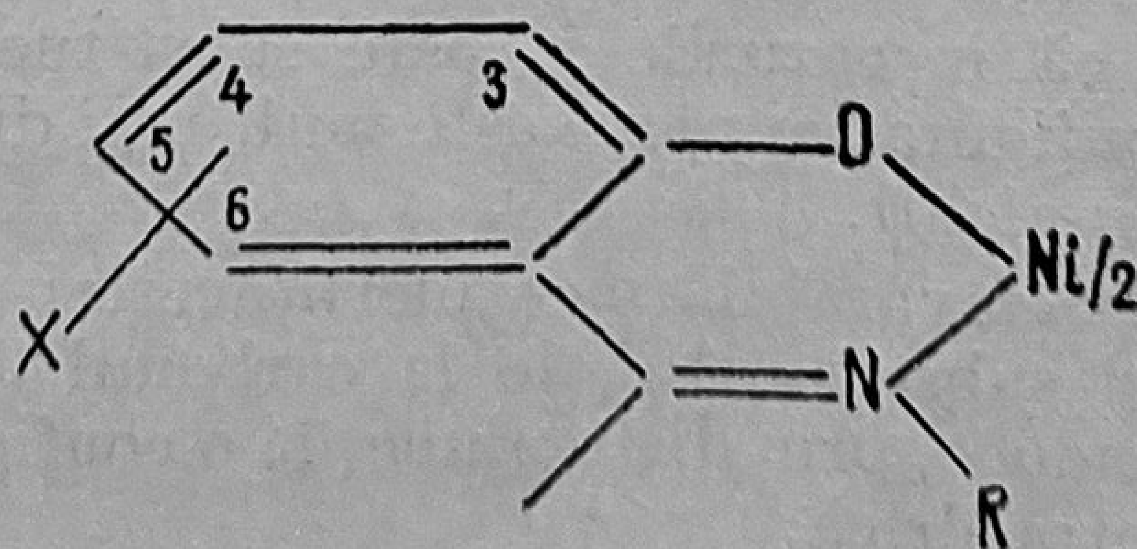
Eaton și colaboratorii [7] semnalează existența unui echilibru plan pătrat-tetraedric în soluțiile combinațiilor (amino-troponimină)$_2$ Ni(II) cu formula indicată mai jos și studiază apoi acest fenomen folosind spectroscopia de r.m.n. și măsurători de susceptibilitate magnetică.



Rezultatele experimentale obținute indică prezența în soluțiile acestor combinații a unui echilibru între două specii magnetice. În una din acestea, ionul metalic central are o configurație plan-pătrată și molecula este diamagnetică — stare fundamentală singlet — în cealaltă modificație ionul metalic central are o configurație tetraedrică sau aproximativ tetraedrică și molecula este paramagnetică-stare fundamentală triplet. Aceste date sînt compatibile cu un echilibru de forma:


plan-pătrat ⇌ tetraedric
(diamagnetic) (paramagnetic)

Pentru soluțiile în cloroform ale combinațiilor complexe de nichel bivalent cu salicil aldimine N-substituite de forma generală Ni(R—Sal)$_2$, în



care R=sec-alchil, s-a stabilit un paramagnetism mult mai puternic (2,0–2,6 M.B.) decît pentru analogii lor cu lanțuri drepte.

Deoarece paramagnetismul acestor combinații nu a putut fi complet explicat pe baza unui proces de asociere, Sacconi și colaboratorii [8] presupun că la comportarea magnetică anormală observată contribuie, pe lîngă speciile asociate, un alt component paramagnetic.

Cercetările efectuate în același sens de Holm și Swamminathan [4] stabilesc că la 25° și deasupra acestei temperaturi asocierea moleculară este foarte mică sau absentă și atribuie comportarea magnetică a acestor soluții echilibrului configurațional:



$$\text{plan } (S=0) \rightleftharpoons \text{tetraedric } (S=1)$$

Dependența de temperatură a proprietăților magnetice și spectrale arată o deplasare a echilibrului către forma tetraedrică, cu creșterea temperaturii. Există o serie de dovezi care indică prezența modificației tetraedrice în soluțiile acestor combinații printre care pot fi menționate: 1) în condițiile în care aceste combinații prezintă un paramagnetism apreciabil, speciile detectate sînt numai sau aproape numai specii monomere, 2) momentele magnetice ale soluțiilor cresc ușor cu temperatura, ceea ce nu poate fi explicat admițînd numai existența speciilor asociate, 3) spectrele optice ale acestor soluții sînt asemănătoare cu spectrele combinațiilor pentru care structura pseudotetraedrică a fost stabilită prin studii de raze X, 4) momentele de dipol ale acestor combinații în soluție sînt mult diferite de zero, iar pentru combinația în care R=t–Bu, momentul electric are aproape aceeași valoare ca și pentru combinațiile de cobalt și zinc bivalent, cu structură tetraedrică.

Deoarece combinațiile complexe ale nichelului cu salicilaldimine N-substituite, în care R=*n*-alchil nu suferă așa de ușor conversia la modificația tetraedrică, cum fac combinațiile analoge în care R este un radical alchil cu lanț ramificat, s-a ajuns la concluzia că factorul principal care contribuie la stabilizarea configurației tetraedrice în aceste sisteme este factorul steric.

Rezultatele obținute prin studii de raze X, ca și considerațiile sterice, arată că pentru o combinație complexă cu salicilaldimină de forma generală $M(R\text{-}Sal)_2$, modificația plană stabilă, corespunde configurației trans.

Modelele moleculare construite pentru aceste combinații arată că în sistemele în care lanțul radicalului alchil, R, este ramificat la carbonul α, în configurația trans-plană, se realizează o îngrămădire sterică, care determină interacții între radicalul R și jumătatea adiacentă a moleculei.

Aceasta înseamnă că în cazurile în care substituentul la azot este sec-alchil, menținerea configurației plane este mult mai dificilă decît în cazurile în care acesta este *n*-alchil.

Interacția cea mai nefavorabilă menținerii acestei configurații este aceea dintre radicalul R și substituentul de la carbonul 3 al ciclului adiacent. Această interacție conduce, prin distorsiune, la o configurație neplană, adică la o configurație tetraedrică.

Datele referitoare la comportarea magnetică a soluţiilor diverselor combinaţii complexe de tipul indicat mai sus arată în mod clar efectul particularităţilor structurale ale ligandului asupra poziţiei echilibrului configuraţional [9].

Astfel pentru combinaţiile în care R=sec-alchil, momentele magnetice în soluţie sînt situate în domeniul 1,8–2,3 M.B., ceea ce corespunde la aproximativ 30–50% formă tetraedrică (presupunînd momentul magnetic al formei tetraedrice egal cu 3,3 M.B.). Momentul magnetic al combinaţiilor în care R=t-butil este de 3,2 M.B., ceea ce reprezintă $\geqslant$ 95% formă tetraedrică. Această comportare poate fi prevăzută pe baza modelelor moleculare care indică o interacţie sterică mult mai mare în configuraţia plană a combinaţiei pentru care R=t-Bu.

Pentru a aprecia contribuţia diverşilor factori la structura combinaţiilor de tipul considerat, Sacconi şi colaboratorii [10] au preparat şi au studiat din acest punct de vedere o serie de combinaţii complexe ale nichelului bivalent cu N-alchil-salicilaldimine substituite la ciclu. Radicalul R a fost astfel ales încît să reprezinte o ramificaţie din ce în ce mai mare la atomul de carbon α, şi anume: *n*-propil, izopropil, sec-butil şi *t*-butil. Rezultatele obţinute referitor la stereochimia acestor combinaţii în stare solidă conduc la concluzia că în combinaţiile în care substituentul la azot este voluminos — cum este cazul radicalului *t*-butil — repulsia sterică, după cum s-a menţionat este suficient de mare pentru a determina o structură pseudo — tetraedrică. În combinaţiile în care R este un substituent mai puţin voluminos cum sînt grupările liniare ca *n*-propil, configuraţia stabilă este cea plană. Pentru cazurile în care cerinţele sterice ale substituenţilor R sînt intermediare — ceea ce este valabil pentru grupările α — ramificate, izopropil şi sec-butil, diferenţa de energie între configuraţiile plană şi tetraedrică este destul de mică, astfel încît structura reală adoptată este determinată de caracteristicile geometrice şi electronice ale substituentului din ciclu şi de factorii de împachetare în cristal.

Dacă ramificarea lanţului alchil se face la carbonul β, ca în cazul în care R este izobutil [4], îngrămădirea sterică este în mare măsură eliminată. Cerinţele sterice ale acestei combinaţii sînt foarte asemănătoare cu acelea ale combinaţiilor în care R este *n*-alchil şi nu se constată, după cum indică diamagnetismul şi spectrul de absorbţie al acesteia, prezenţa speciilor tetraedrice.

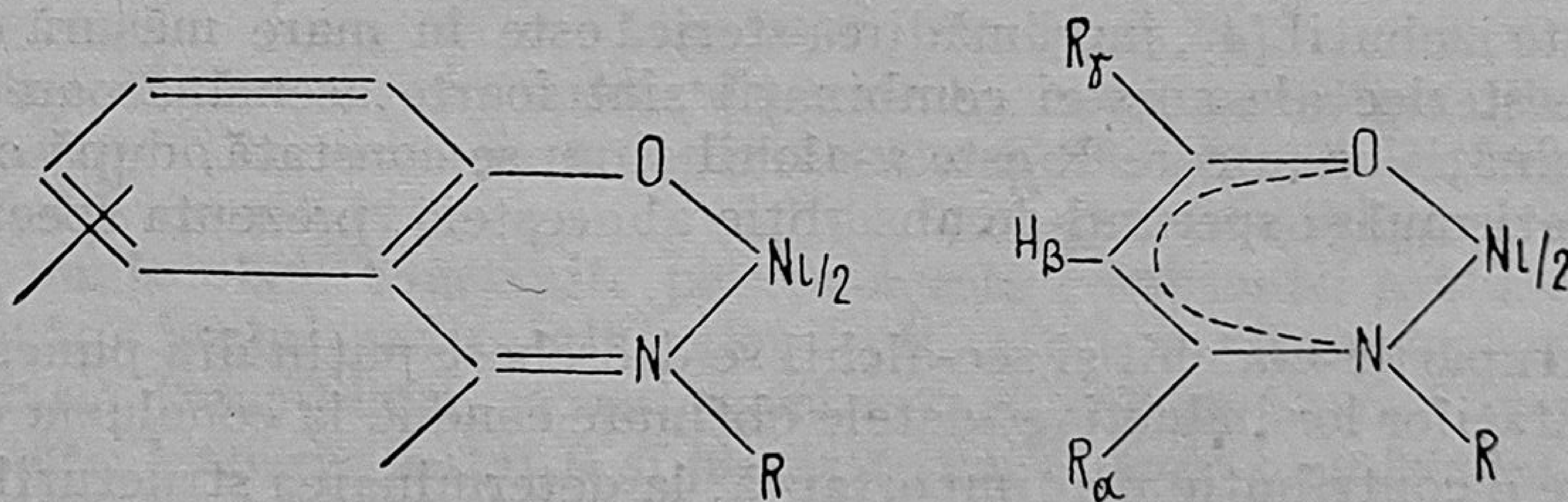
Deşi grupările *n*-alchil şi sec-alchil se deosebesc puţin din punct de vedere al capacităţilor lor inductive, datele obţinute conduc la concluzia că factorul steric are o contribuţie mai importantă, la determinarea structurilor neplane ale acestor combinaţii, decît factorul electronic.

Deşi nu în aceeaşi măsură, ca radicalii R, substituenţii X la ciclu pot contribui totuşi la determinarea poziţiei echilibrului configuraţional fie prin particularităţile lor sterice, fie prin cele electronice. Astfel într-o dispoziţie trans-plană a liganzilor, substituenţii la ciclu în poziţiile 4, 5 şi 6 ar trebui să nu exercite nici un efect steric. În astfel de sisteme, efectul

lor asupra echilibrului configurațional — dacă acesta se constată — poate fi numai un efect electronic. Deoarece substituenții la ciclu în poziția 3 interacționează steric cu substituentul la azot R, pentru astfel de sisteme se prevede o contribuție apreciabilă a particularităților sterice ale substituentului X, asupra poziției echilibrului. Efectul acestei interacții a fost pus în evidență prin determinarea susceptibilității magnetice a soluțiilor combinațiilor complexe, în care volumul substituentului X la ciclu în poziția 3 crește în mod sistematic de la H la *t*-butil. Măsurătorile efectuate indică o creștere în susceptibilitatea magnetică în funcție de volumul substituentului X, adică $H<CH_3<C_2H_5<i-C_3H_7<t-C_4H_9$, ceea ce arată că proporția de specii paramagnetice este controlată de cerințele sterice ale acestui substituent.

Din cele discutate mai sus referitor la combinațiile complexe ale nichelului bivalent cu salicilaldimine N-substituite, reiese în mod clar faptul că formarea speciilor tetraedrice este în realitate o consecință a îngrămădirii sterice, în modificația plană.

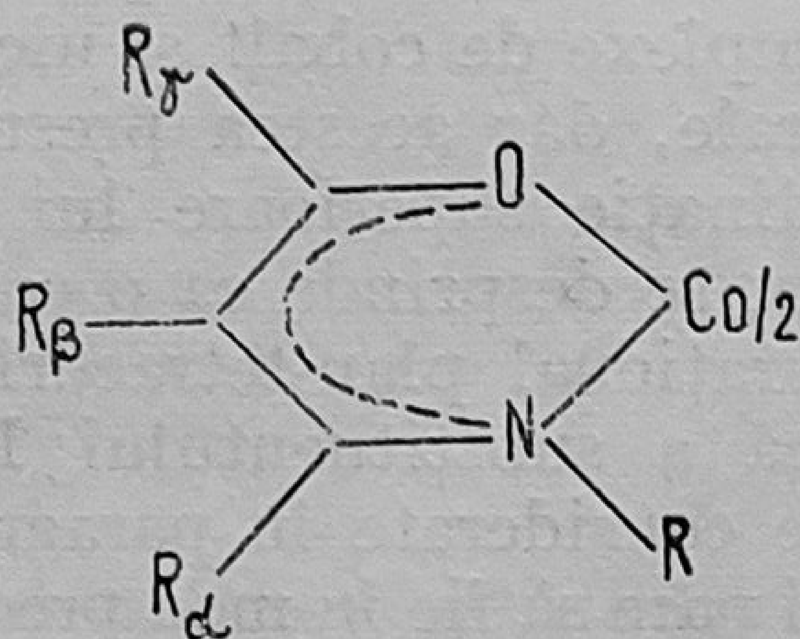
Datorită posibilității de a determina — prin varierea lui R — modificări progresive în cerințele sterice generale ale ligandului, se înțelege că o alegere convenabilă a substituentului la azot poate conduce la situația în care diferența de energie liberă între modificațiile plană și tetraedrică poate fi făcută suficient de mică. În aceste condiții este posibilă popularea la temperatura camerei a ambelor configurații, adică este posibilă stabilirea unui echilibru plan-pătrat — tetraedric. Ținînd seama de asemănarea structurală care există între combinațiile complexe ale nichelului bivalent cu salicilaldimine substituite la azot și β-cetoamine, în special în ceea ce privește dispoziția sterică a radicalului R, se poate prevedea un echilibru configurațional și pentru acest tip de combinații. Folosind ca liganzi β-cetoamine α, β- nesaturate, Everett și Holm [11] au preparat o serie de combinații complexe tetracoordinate ale nichelului bivalent, cu formula generală $Ni[R_\gamma COCHC(NR)R_\alpha]_2$.



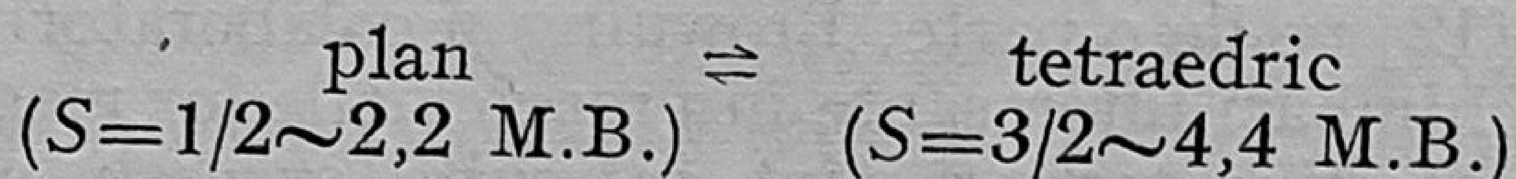
Dintre acestea au fost studiate prin determinări spectrale, magnetice și rezonanță magnetică protonică, două grupe de combinații, și anume cele pentru care $R_\alpha=R_\gamma=CH_3$ și $R_\alpha=CH_3$, $R_\gamma=C_6H_5$. Pentru ambele grupe de combinații s-a pus în evidență existența unui echilibru planpătrat-tetraedric, a cărui poziție este dependentă într-o măsură considerabilă de natura sterică a substituentului R.

Pînă foarte recent echilibrul plan-pătrat-tetraedric a fost detectat numai în combinațiile complexe ale nichelului bivalent, aparținînd tipurilor generale indicate mai sus.

Extinzînd cercetările de acest gen și la combinațiile complexe ale cobaltului bivalent cu β-cetoamine de forma generală $Co[R_{\gamma}COCR_{\beta}C(NR)R_{\alpha}]_2$, Everett și Holm pun în evidență și în această serie de combinații existența unui echilibru plan pătrat — tetraedric. Ca și în cazul combinațiilor complexe de nichel, stereochimia acestor combinații depinde de natura substituentului R.



Astfel s-a constatat că pentru combinațiile în care $R_{\alpha}=CH_3$, $R_{\beta}=H$, $R_{\gamma}=CH_3$ și C_6H_5 și $R=CH_3$, n-C_3H_7 și C_6H_7, atît în stare solidă cît și î, soluție este populată în mod apreciabil numai modificația tetraedrică. Pentru cazul în care R=H s-au obținut combinațiile complexe cu următoan rele grupe de substituenți: $R_{\alpha}=R_{\gamma}=CH_3$, $R_{\beta}=H$; $R_{\alpha}=CH_3$, $R_{\beta}=H$-$R_{\gamma}=C_6H_5$; $R_{\alpha}=H$, $R_{\beta}=R_{\gamma}=CH_3$. În stare solidă, aceste combinații aparțin categoriei spin-jos și au configurație plană, dar în soluție manifestă proprietăți magnetice și spectrale care indică atît prezența modificației plane cît și a celei tetraedrice. Comportarea magnetică și spectrală a soluțiilor acestor combinații este interpretată pe baza unui echilibru


$$\underset{(S=1/2\sim 2,2\ \text{M.B.})}{\text{plan}} \rightleftharpoons \underset{(S=3/2\sim 4,4\ \text{M.B.})}{\text{tetraedric}}$$

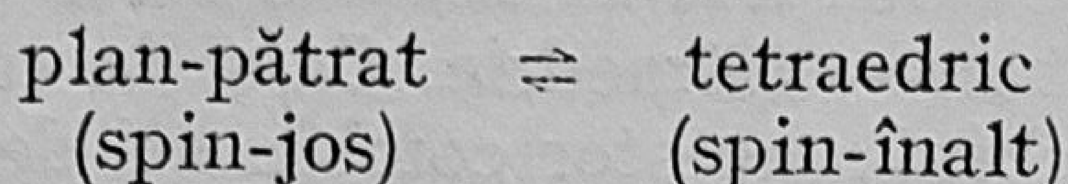
asemănător aceluia stabilit pentru combinațiile complexe de nichel, discutate mai sus, dar necunoscut pentru combinațiile complexe ale vreunui alt element. O dovadă în sensul că poziția echilibrului stabilit în soluțiile acestor combinații este controlată de natura sterică a substituentului R reiese din faptul că așa cum s-a indicat mai sus forma plană este detectabilă numai în cazurile în care R=H. Destabilizarea acestei configurații în cazurile în care R este un radical oarecare este atribuită interacției sterice care apare în modificația trans-plană și care determină rearanjarea liganzilor într-un mod asemănător celui presupus pentru combinațiile de nichel.

Pe baza datelor termodinamice care caracterizează echilibrele structurale ale combinațiilor menționate mai sus, s-a stabilit că în fiecare caz formarea stereoizomerului tetraedric, este un proces endoterm.

Compararea datelor termodinamice obținute pentru echilibrele combinațiilor complexe de cobalt și nichel cu aceleași sisteme de liganzi conduce la următoarele concluzii importante:

— liganzii care stabilizează o cantitate măsurabilă de nichel (II) tetraedric induc aproximativ 100% cobalt (II) tetraedric și
— liganzii care stabilizează o cantitate măsurabilă de cobalt (II) plan, induc aproximativ 100% nichel (II) plan.

În afara echilibrului structural fundamental, care implică numai specii tetracoordinate



în care cele două forme sînt interconvertibile printr-o deformare torsională, pentru unele combinații complexe de cobalt și nichel sînt cunoscute și alte tipuri de echilibre structurale, dar acestea presupun una sau mai multe specii cu numere de coordinație superioare lui patru.

Din cele discutate mai sus se desprinde ca o concluzie generală ideea că poziția echilibrului configurațional plan-tetraedric este controlată în primul rînd de natura sterică a substituentului R la azot.

Dacă pentru combinațiile considerate în paragrafele anterioare, factorul determinant al configurației pare să fie în mod predominant un factor steric, pentru o altă serie de combinații complexe tetracoordinate ale nichelului, de forma generală $NiX_2(PR_3)_2$, atît particularitățile sterice cît și cele electronice ale liganzilor par să aibă o contribuție importantă din acest punct de vedere.

După cum se va arăta în cele ce urmează, în acest caz, pe lîngă punerea în evidență a unui echilibru plan-pătrat tetraedric, s-a reușit izolarea în stare pură a celor două modificații para- și diamagnetice ale aceleiași combinații, ceea ce poate fi considerat ca reprezentînd un nou tip de izomerie geometrică, anume izomeria plan pătrat-tetraedrică.

Studiind o serie de combinații complexe ale nichelului bivalent de forma generală NiX_2L_2 (unde X=Cl, Br, I, SCN; L=fosfină terțiară) Coussmaker și colaboratorii [12] pe de o parte, Browning și colaboratorii [13] pe de altă parte constată schimbări interesante în proprietățile lor magnetice cînd grupările alchil din fosfina terțiară sînt înlocuite succesiv cu grupări fenil, care reflectă modificări profunde în structură de la plan-pătrată la tetraedrică. Astfel combinațiile conținînd trialchil și fenil dialchil fosfine sînt diamagnetice atît în stare solidă cît și în soluție, indicînd o configurație plană, cele conținînd trifenil fosfine sînt paramagnetice și deci tetraedrice în stare solidă și aproape complet paramagnetice în soluție, în timp ce combinațiile care conțin difenil alchil fosfine ocupă o poziție intermediară. În stare solidă acestea pot fi para- sau diamagnetice, în timp ce în soluție se stabilește, în general, un echilibru între formele dia- și paramagnetice.

Studiile efectuate ulterior stabilesc, că în funcție de natura halogenului, modificarea în structură apare, în general, la bromo derivatul respectiv, de forma $[NiBr_2(PRPh_2)_2]$. Astfel în timp ce cloro-combinațiile sînt diamagnetice, și deci plan-pătrate, iar iodo-combinațiile paramagnetice, deci tetraedrice, bromo-combinațiile pot fi obținute în unele cazuri, în ambele forme izomere.

Studiind din acest punct de vedere seria de combinaţii complexe de tipul $[NiX_2(PEtPh_2)_2]$ Hayter şi Humiec [14] reuşesc să izoleze în stare cristalină o pereche de izomeri plan-pătrat şi tetraedric cu compoziţia $[NiBr_2(PEtPh_2)_2]$.

Pe baza izomorfismului acestora cu combinaţii analoge de structură cunoscută modificaţiilor diamagnetice li s-a atribuit o configuraţie plan-pătrată, iar celor paramagnetice una tetraedrică. Determinările de greutate moleculară arată că toate aceste combinaţii sînt monomeri.

În tabela 9 sînt indicate unele din proprietăţile caracteristice ale acestor combinaţii.

Tabela 9

Proprietăţile combinaţiilor $[NiX_2(PEtPh_2)_2]$

	culoare	μ_{ef} M.B.	Mom. dipol, D
I X =Cl	roşu-închis	diamag.	3,2
II X =Br	verde-închis	3,20	5,9
III X =J	roşu-brun	3,10	7,5
IV X =Br	brun	diamag.	....

Din comportarea combinaţiei $[NiBr_2(PEtPh_2)_2]$ în diverşi solvenţi se ajunge la concluzia că modificaţia diamagnetică e favorizată de solvenţi nepolari şi temperaturi joase, în timp ce modificaţia paramagnetică e favorizată de solvenţi polari. Prin şedere la temperatura camerei sau mult mai repede prin încălzire, combinaţia IV (diamagnetică) îşi modifică treptat culoarea. În acelaşi timp se constată o creştere a momentului magnetic, care la 90° ajunge la valoarea 3,20 M.B.

Aproximativ în acelaşi timp, Browning şi colaboratorii [13] studiind factorii care determină modificările observate în comportarea combinaţiilor de tipul general indicat mai sus, semnalează acelaşi tip de izomerie la alte patru combinaţii strîns înrudite cu cele menţionate şi anume:

$[Ni\,X_2(PRPh_2)_2]$ unde R=benzil, X=Cl, Br, J; R=alil, X=Br

Combinaţiile în care ligandul neutru este difenil benzil fosfina, pentru care toţi halogeno-derivaţii au fost obţinuţi ca perechi de izomeri, par să constituie o excepţie de la comportarea generală indicată mai sus, referitoare la contribuţia ligandului anionic.

Într-un studiu detaliat asupra combinaţiilor complexe ale halogenurilor de nichel cu diferite difenilalchilfosfine, Hayter şi Humiec [14] caracterizează alte opt perechi de izomeri plan pătrat-tetraedrici. Rezultatele experimentale ale acestor cercetări — din punct de vedere al structurii combinaţiilor studiate — sînt sumarizate în tabela de mai jos:

Tabela 10

Structurile combinaţiilor $[NiX_2(PR(C_6H_5)_2)_2]$ în stare cristalină

X	Metil	Etil	*n*-Propil	izo-Propil	*n*-Butil	izo-Butil	*s*-Butil	*t*-Butil	*n*-Amil
Cl	P	P	P	P	T, P	P	P	...	T, P
Br	T	T, P	T, P	T, P	T, P	T, P	T, P	T	T
J	T	T	T	T, G	T	T	T, G	T	T

(P, reprezintă structura plan-pătrată; T, tetraedrică, iar G reprezintă un izomer de structură necunoscută).

Din cele indicate mai sus reiese că trialchil şi fenildialchilfosfinele conduc la combinaţii cu configuraţie plană, trifenil fosfinele la combinaţii cu configuraţie tetraedrică, în timp ce difenilalchil fosfinele pot genera combinaţii complexe de ambele tipuri structurale.

Din studiile efectuate asupra combinaţiilor complexe de acest tip se ajunge la concluzia — deşi nu au fost făcute încă aprecieri cantitative — că diferenţa de energie între cele două forme izomere este mică. Cu alte cuvinte, factorii care determină structura adoptată de aceste combinaţii se echilibrează în aşa mod încît schimbări mici pot să conducă la stabilizarea unui izomer faţă de celălalt.

Deoarece s-a constatat că structura combinaţiilor izolate poate să depindă de natura radicalului fosfinei, de natura ligandului anionic sau de tehnica folosită pentru obţinerea acestora, lucrările efectuate permit unele aprecieri asupra factorilor care pot contribui la determinarea structurii acestor combinaţii. Dintre aceştia unii se referă la efecte atribuite ligandului, iar alţii reprezintă efecte de solubilitate.

Efecte atribuite ligandului. Din datele existente referitoare la structura combinaţiilor complexe de tipul indicat mai sus, s-a ajuns la concluzia că orice efect care contribuie la slăbirea cîmpului cristalin în jurul ionului metalic central, favorizează modificaţia paramagnetică-tetraedrică, faţă de modificaţia diamagnetică plan-pătrată. Această constatare este valabilă atît pentru ligandul neutru — fosfină — cît şi pentru liganzii anionici — halogeni. Astfel, structura tetraedrică este favorizată în mod crescător în ordinea $P(C_2H_5)_3 < P(C_2H_5)_2(C_6H_5) < P(C_2H_5)(C_6H_5)_2 < P(C_6H_5)_3$ şi $SCN < Cl < Br < J$, fiecare serie reprezentînd în acelaşi timp ordinea descreşterii tăriei cîmpului cristalin al liganzilor.

Deşi, în general, efectul grupării alchil din molecula difenilalchil fosfinei este mai mic, în comparaţie cu acela al halogenilor de exemplu, totuşi uneori acesta poate fi important. Astfel cînd R creşte în lungime de la metil la amil, se observă o tendinţă de deplasare a benzilor de absorbţie datorite cîmpului liganzilor, în special banda atribuită speciilor tetraedrice, spre lungimi de undă mai mari, ceea ce indică o slăbire a cîmpului liganzilor.

Hayter şi Humiec [14] consideră că formarea combinaţiilor complexe diamagnetice de forma $(R_3P)_2\,Ni\,X_2$ depinde într-o măsură mai mare de capacitatea π acceptoare a atomului de fosfor din fosfină, decît de capacitatea lui σ-donoare. În acest sens, autorii menţionaţi mai sus încearcă să interpreteze rezultatele obţinute, pe baza importanţei relative a proprietăţilor π acceptoare, respectiv σ donoare ale liganzilor, ca şi pe baza modificărilor acestor proprietăţi determinate de diverşi substituenţi.

Din cele de mai sus, reiese că obţinerea ambelor modificaţii izomere în stare solidă trebuie să fie atribuită la o combinare a factorilor sterici şi electronici.

Este de asemenea de aşteptat ca diferenţa în energiile de reţea între cele două modificaţii să fie mică. Polaritatea mai mare a speciilor paramagnetice conduce la concluzia că energiile de reţea ale acestor combinaţii vor fi mai mari decît acelea ale speciilor diamagnetice. În asemenea sisteme este de

așteptat ca echilibrul între factorii electronici și sterici să fie foarte sensibil la variații mici ale acestora. Izomerul solid izolat poate să depindă de solubilitatea relativă a celor două modificații în solventul întrebuințat.

Efectul solubilității. Datele experimentale existente referitoare la posibilitatea de obținere a combinațiilor complexe de acest tip conduc la concluzia că modificațiile plan-pătrate se obțin mult mai ușor din solvenți nepolari și la temperaturi joase.

Efectul temperaturii este ilustrat de faptul că unele combinații cu structură plan-pătrată deși stabile în stare solidă la temperatura camerei pot fi izolate numai prin cristalizare la $-78°C$.

Acest efect poate fi atribuit fie solubilității relative a combinațiilor respective, fie faptului că proporția de izomer plan la echilibru, crește cu scăderea temperaturii.

Efectul solventului constă, în general, în faptul că solvenții polari favorizează modificația mai polară, adică modificația tetraedrică — paramagnetică. Acest efect poate fi ilustrat prin comportarea combinației $[NiBr_2(P(C_2H_5)(C_6H_5)_2)_2]$ în solvenți cu polarități diferite. În concordanță cu afirmația de mai sus, combinația considerată prezintă un moment magnetic de 2,5—2,6 M.B. în cloroform și de 1,4 M.B în benzen.

[1] Willis, J. B. și Mellor, D. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1237, (1947).
[2] Basolo, F. și Matoush, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5663, (1953).
[3] Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4683, (1961).
[4] Holm, R. H. și Swamminathan, K. *Inorg. Chem.* 2, 181, (1963); 1599, (1962).
[5] Sacconi, L. și Ciampolini, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1750, (1963).
[6] Fackler, I. P. și Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5005, (1960); 83, 3775, (1961).
[7] Eaton, D. R., Phillips, W. D. și Caldwill, D. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3, 4100, (1962); 85, 397, (1963).
[8] Sacconi, L., Orioli, P. L., Paoletti, P. și Ciampolini, M. *Proc. Chem. Soc.*, (1962), 256.
[9] Holm, R., Charkravorty, A, și Dodek, G. O. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 379, (1964).
[10] Sacconi, L., Ciampolini, M. și Nardi, N. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 819, (1965).
[11] Everett, G. W. și Holm, R. H. J. *Am. Chem. Soc.*, 87, 2117, (1965); 88, 2442, (1966).
[12] Coussmaker, C. R. C., Hutchinson, M. H., Mellor, J. R., Sutton, L. E. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1961), 2705.
[13] Browning, M. C., Davies, R. F. B., Morgan, D. J., Sutton, L. E. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1961), 4816; (1962), 693.
[14] Hayter, R. G. și Humiec, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2004, (1962); *Inorg. Chem.* 4, 1701, (1965)

Capitolul 9

IZOMERIA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

1. INTRODUCERE

Combinaţiile complexe izomere au aceeaşi compoziţie chimică, dar structuri diferite. Diferenţa în structură este de obicei menţinută şi în soluţie, ceea ce arată că izomerii nu sînt numai forme cristaline diferite ale aceleiaşi substanţe.

Pentru combinaţiile complexe sînt posibile multe tipuri de izomerii, dintre care unele sînt proprii acestei clase de combinaţii.

Este important de menţionat faptul că proprietatea de a se prezenta în mai multe modificaţii izomere se întîlneşte, în general, la combinaţiile complexe „stabile" din punct de vedere cinetic. Combinaţiile complexe labile din acest punct de vedere se pot rearanja relativ uşor, pentru a forma numai izomerul cel mai stabil.

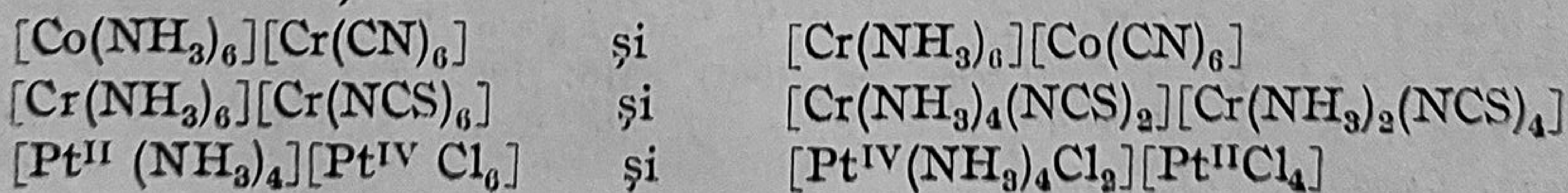
Dintre diversele tipuri de izomerie, întîlnite la combinaţiile complexe, cele mai importante şi în acelaşi timp cele mai mult studiate sînt izomeria geometrică, optică şi de legătură (sau structurală).

Datorită acestui fapt în cele ce urmează, vor fi discutate pe larg numai aceste tipuri de izomerii, pe cînd celelalte, vor fi numai amintite şi ilustrate prin cîteva exemple specifice fiecăreia.

a. IZOMERIA DE COORDINARE

Acest tip de izomerie apare la combinaţii în care atît anionul cît şi cationul sînt ioni complecşi şi este determinată de repartizarea liganzilor în cele două sfere de coordinaţie, de unde şi denumirea.

Se cunosc numeroase exemple de astfel de izomeri, dintre care pot fi menţionate combinaţiile:



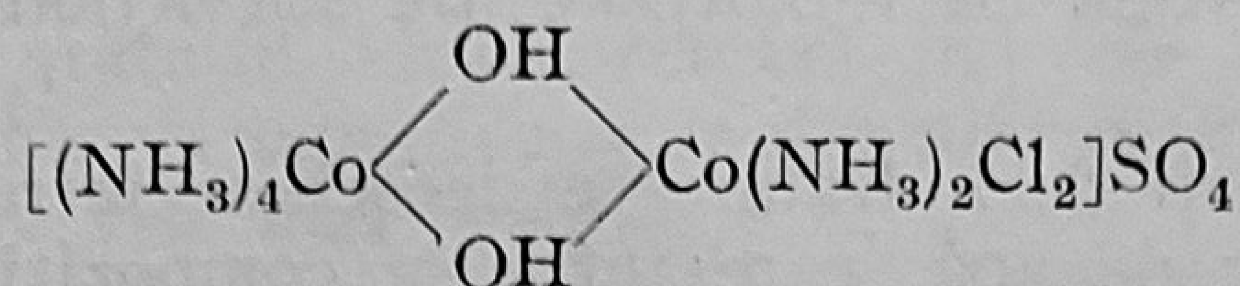
$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ şi $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

$[Cr(NH_3)_6][Cr(NCS)_6]$ şi $[Cr(NH_3)_4(NCS)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

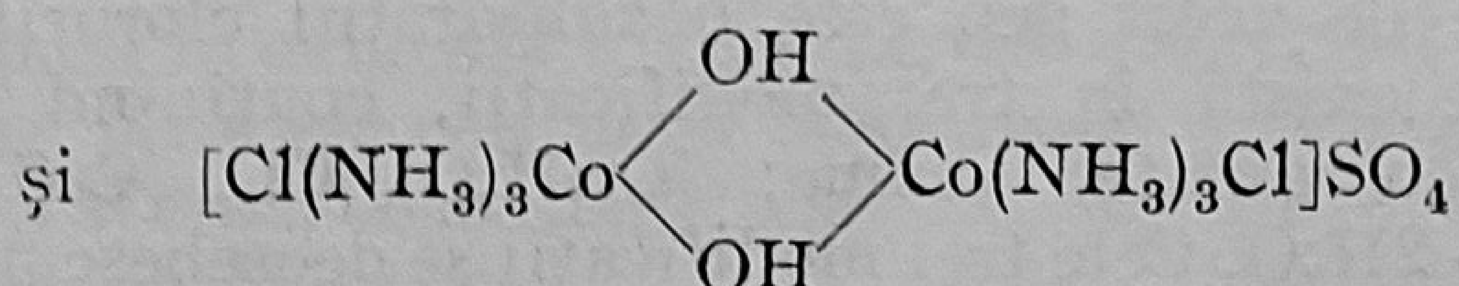
$[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$ şi $[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2][Pt^{II}Cl_4]$

Exemplele indicate mai sus ilustrează cazuri de izomeri de coordinație în care ionii metalici centrali sînt diferiți, identici în aceeași stare de oxidare sau identici, dar în stări de oxidare diferite.

Un tip special de izomerie de coordinare, determinată de aranjarea diferită a liganzilor, este aceea întîlnită la combinațiile complexe binucleare. Această izomerie, ilustrată prin cele două forme ale combinației $[Co_2(NH_3)_6Cl_2(OH)_2]SO_4$



și

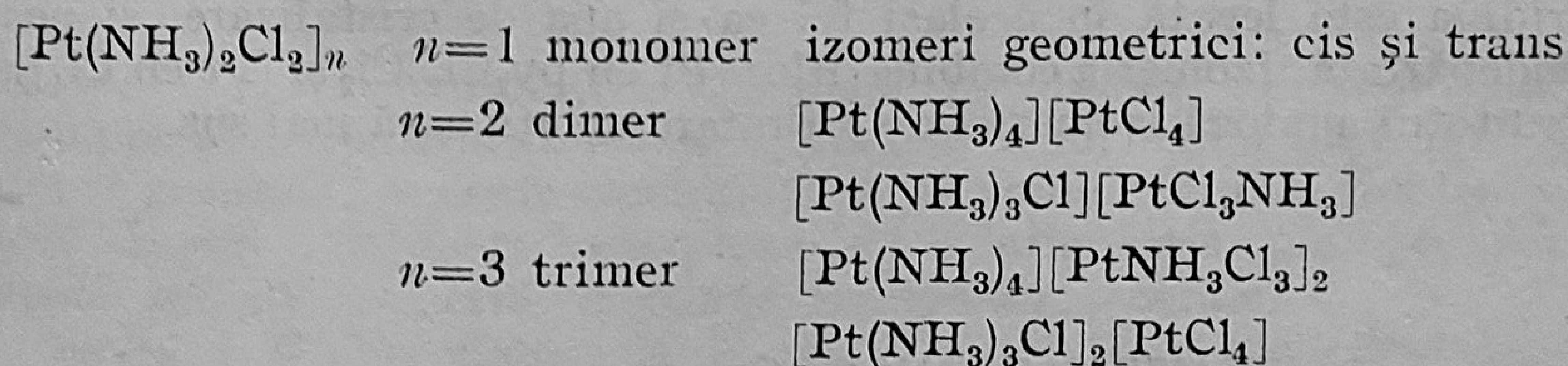


este uneori numită izomerie de poziție.

b. POLIMERIA DE COORDINARE

Combinațiile complexe, polimeri de coordinare se deosebesc între ele nu numai prin modul în care liganzii sînt repartizați în sferele de coordinare ale ionilor complecși, ci și prin greutatea lor moleculară — în sensul că o combinație este polimerul celeilalte.

Astfel, de exemplu de la combinația $Pt(NH_3)_2Cl_2$ se cunosc următoarele modificații:



$[Pt(NH_3)_2Cl_2]_n$	$n=1$ monomer	izomeri geometrici: cis și trans
	$n=2$ dimer	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$
		$[Pt(NH_3)_3Cl][PtCl_3NH_3]$
	$n=3$ trimer	$[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$
		$[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$

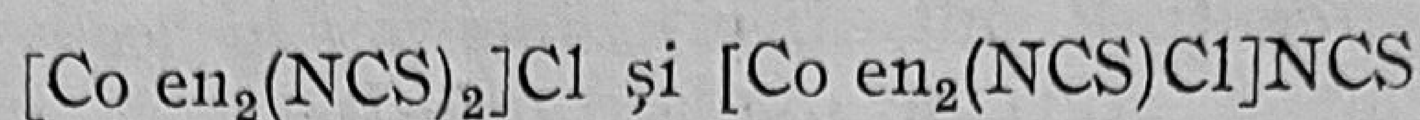
Cele două modificații dimere ca și cele două modificații trimere sînt polimeri de coordinare ai combinației $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

c. IZOMERIA DE IONIZARE

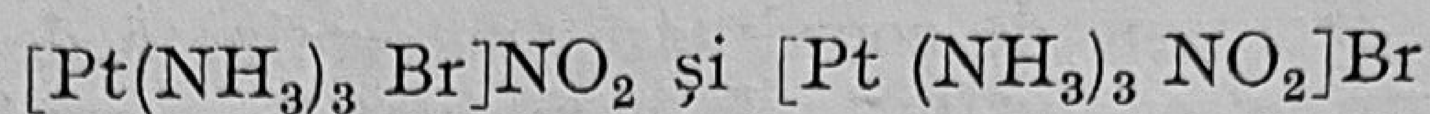
Această izomerie este determinată de proprietatea unor combinații complexe cu aceeași compoziție de a forma ioni diferiți în soluție.

Astfel combinațiile $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ și $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$, care în soluție apoasă pun în libertate pe lîngă ionul complex, prima, ioni sulfat a doua, ioni de brom, constituie un exemplu clasic de izomerie de ionizare.

Printre alte exemple de izomeri de ionizare pot fi menţionate combinaţiile:



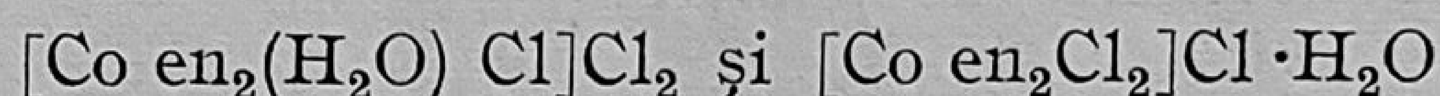
$[Co\ en_2(NCS)_2]Cl$ şi $[Co\ en_2(NCS)Cl]NCS$



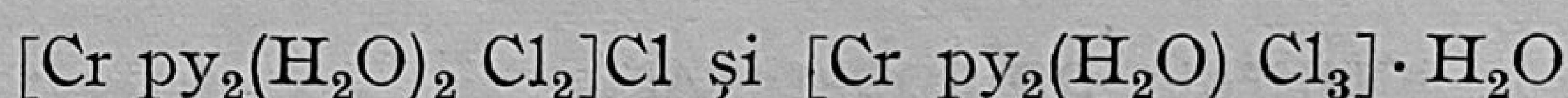
$[Pt(NH_3)_3\ Br]NO_2$ şi $[Pt\ (NH_3)_3\ NO_2]Br$

d. IZOMERIA DE HIDRATARE (DE SOLVATARE)

Izomerii de hidratare se deosebesc între ei prin modul de legare al moleculelor de apă, care intră în compoziţia lor. Un exemplu clasic de izomerie de acest gen este hexahidratul clorurii de crom (III), $Cr\ Cl_3 \cdot 6\ H_2O$ care există în trei modificaţii, conţinînd 6,5, respectiv 4 molecule de apă coordinate, anume: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ şi $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Cele trei modificaţii se deosebesc prin proprietăţile lor fizice şi chimice. Alţi izomeri de hidratare sînt combinaţiile:



$[Co\ en_2(H_2O)\ Cl]Cl_2$ şi $[Co\ en_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$



$[Cr\ py_2(H_2O)_2\ Cl_2]Cl$ şi $[Cr\ py_2(H_2O)\ Cl_3] \cdot H_2O$

I. I. Cerneaev şi A. M. Rubinstein semnalează un caz de izomerie de acelaşi gen, în care însă rolul moleculelor de apă este îndeplinit de molecule de piridină.

Tratată cu piridină în condiţii energice, combinaţia $[Pt\ en\ Cl_4]$ conduce la $[Pt\ en\ py_2\ Cl_2]Cl_2$.

Din soluţia în piridină a acestei combinaţii se separă $[Pt\ en\ Cl_4]2py$, în care piridina este legată în acelaşi fel ca şi apa de cristalizare, şi poate fi uşor îndepărtată. Izomeria combinaţiilor $[Pt\ en\ py_2Cl_2]Cl_2$ şi $[Pt\ en\ Cl_4]_2py$ este întru totul analogă izomeriei de hidratare menţionată mai sus.

2. IZOMERIE GEOMETRICĂ

a. INTRODUCERE

Combinaţiile complexe, izomeri geometrici, se caracterizează prin faptul că au aceeaşi formulă empirică, aceiaşi atomi donori coordinaţi în jurul ionului metalic central, dar se deosebesc prin distribuţia spaţială a liganzilor, în sfera de coordinare a combinaţiei considerate.

După cum s-a mai amintit, izomerii geometrici ai combinaţiilor complexe au avut o contribuţie importantă la determinarea structurii spaţiale a acestora. Structura octaedrică a combinaţiilor complexe cu număr de coordinaţie

şase a fost atribuită iniţial, pe baza numărului de izomeri geometrici obţinuţi experimental pentru combinaţiile cu compoziţia Ma_4b_2 şi Ma_3b_3.

Pe baza acestui model structural, Werner a reuşit să explice cîteva cazuri de izomerie, observate la combinaţiile complexe de tipul diacidotetraminelor, cunoscute în vremea aceea şi să prevadă noi cazuri de izomerie geometrică, indicînd numărul şi structura izomerilor teoretic posibili pentru orice combinaţie complexă de compoziţie cunoscută.

După cum se va arăta în cele ce urmează, în unele cazuri au fost obţinuţi toţi izomerii, prevăzuţi teoretic, în multe alte cazuri însă a fost obţinută numai modificaţia cea mai stabilă.

La combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie patru, izomeria geometrică a fost pusă în evidenţă tot de Werner. Încercînd să explice raportul în care se găsesc între ele cele două modificaţii α şi β ale combinaţiilor de forma $Pt\,A_2\,X_2$, Werner le atribuie o structură plan-pătrată şi în consecinţă configuraţiile cis şi trans.

Proprietatea de a prezenta izomerie geometrică a fost pusă, în general, în evidenţă la combinaţii complexe cu număr de coordinaţie şase, în care ionul metalic central poate fi: Co(III), Cr(III), Ir(III), Pt(IV), Rh(III), Ru(III), etc., la combinaţii complexe plan-pătrate ale platinei şi paladiului bivalent ca şi la unele combinaţii complexe polinucleare.

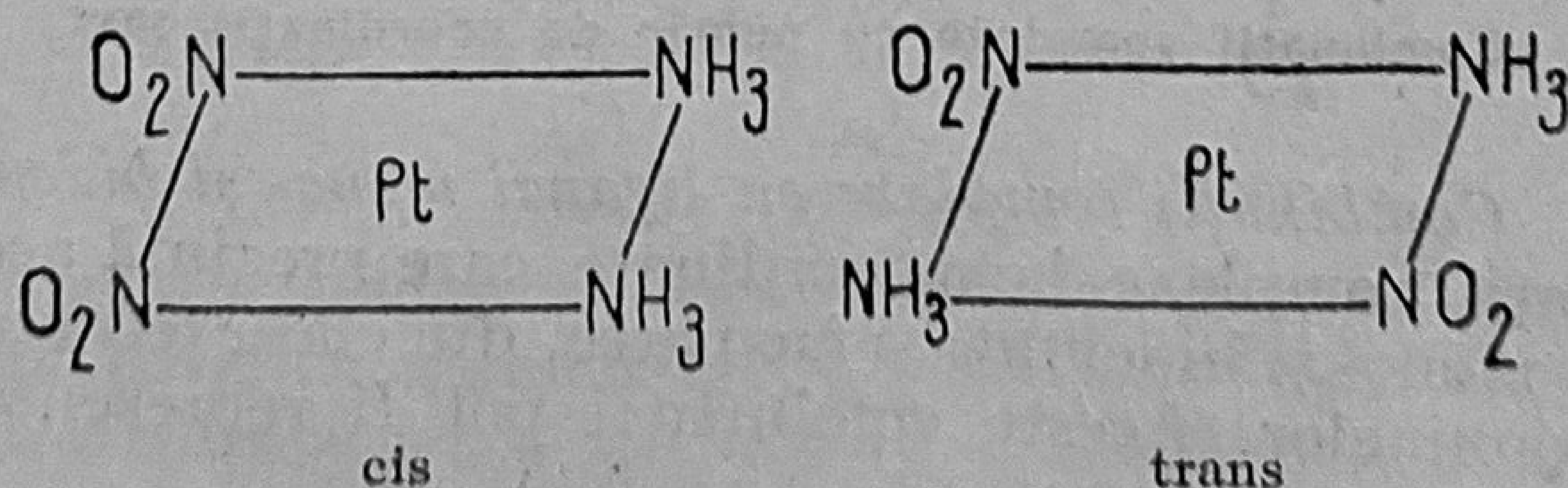
b. TIPURI DE COMBINAŢII COMPLEXE CARE PREZINTĂ IZOMERIE GEOMETRICĂ

Combinaţii complexe cu număr de coordinaţie patru

Combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie patru, care prezintă izomerie geometrică, aparţin la un număr mult mai limitat de tipuri generale, — decît combinaţiile cu număr de coordinaţie şase. Cele mai simple combinaţii complexe cu configuraţia plan-pătrată la care apare această izomerie corespund formulelor generale:

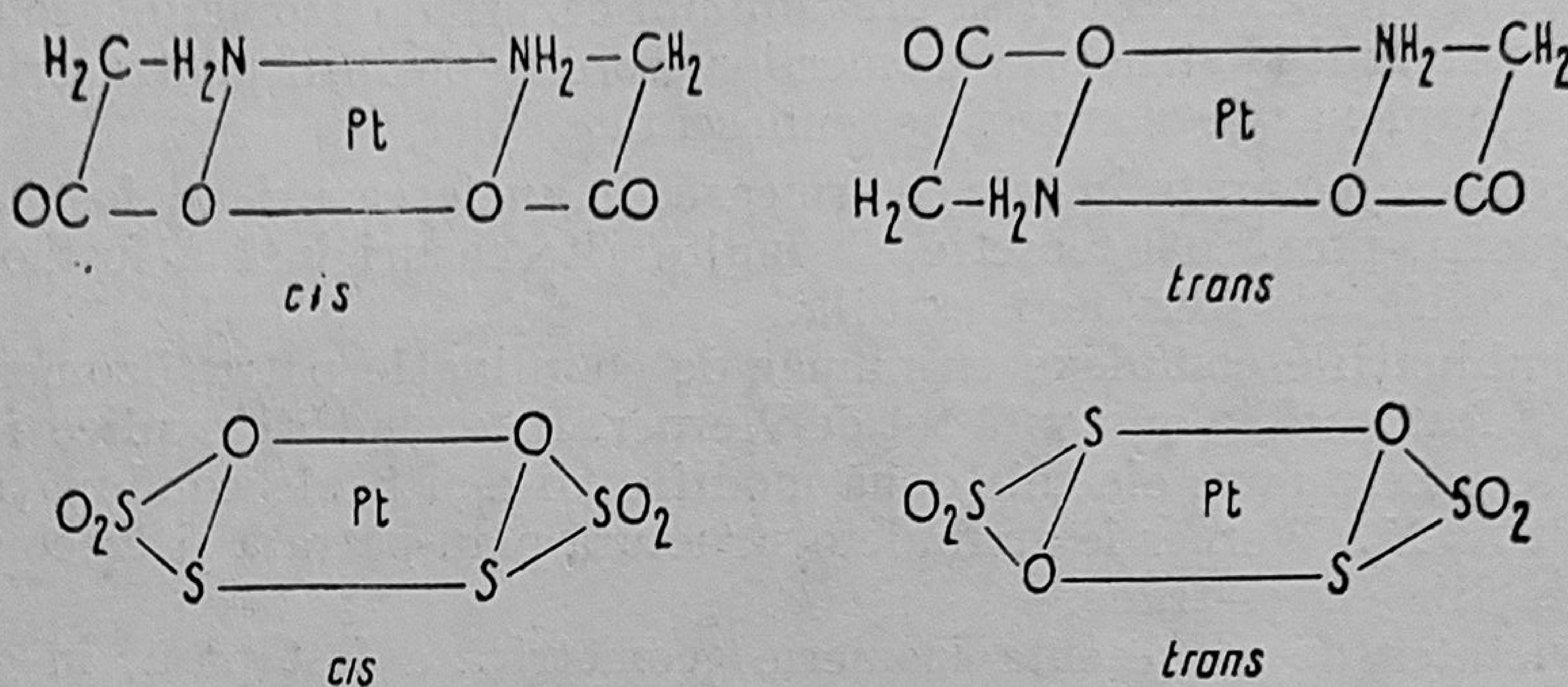
Ma_2b_2 şi $M(ab)_2$ unde a şi b, reprezintă liganzi monodentaţi, molecule neutre, sau radicali acizi; iar ab, reprezintă un ligand bidentat nesimetric, care se leagă la ionul metalic central, prin atomi donori diferiţi.

Din prima categorie fac parte combinaţii complexe, ca: $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, $[Pt\,py_2(NH_3)_2]^{2+}$, $[Pt(py)_2Cl_2]$ etc., pentru care cele două modificaţii izomere pot fi reprezentate:



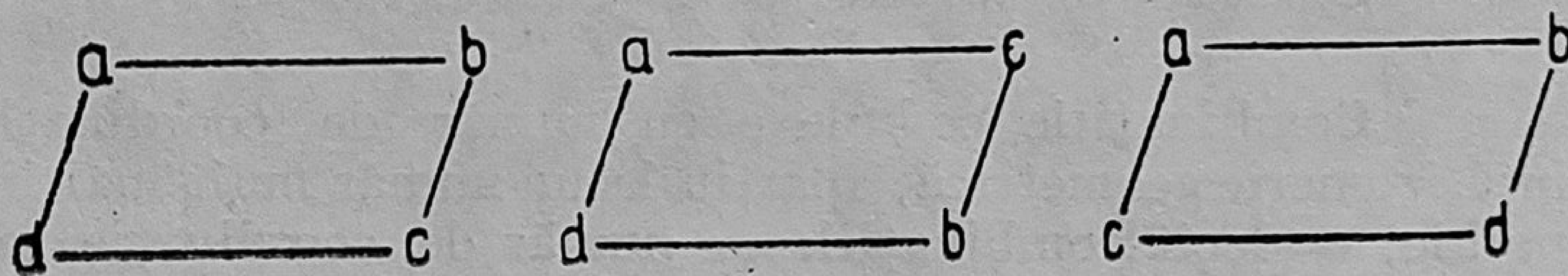
cis trans

Din cea de-a doua categorie fac parte combinații complexe ca [Pt Gl_2], [Pt $(S_2O_3)_2]^{2-}$ etc., care de asemenea pot exista în două modificații izomere, și anume:



Izomerii cis-trans ai combinației [Pt $(S_2O_3)_2]^{2-}$ obținuți de Ryabcicov reprezintă unul dintre puținele cazuri de izomerie geometrică la combinații complexe de tip anionic. Cele două modificații izomere se obțin împreună la tratarea soluției de K_2[Pt Cl_4] cu un tiosulfat alcalin. Separarea lor se face pe baza diferenței mari de solubilitate a sărurilor de potasiu.

Cu creșterea diversității liganzilor, numărul izomerilor geometrici crește. Astfel, de exemplu, pentru o combinație complexă de forma [M abcd] în care toți liganzii sînt diferiți; modelul plan-pătrat prevede trei izomeri geometrici, și anume:



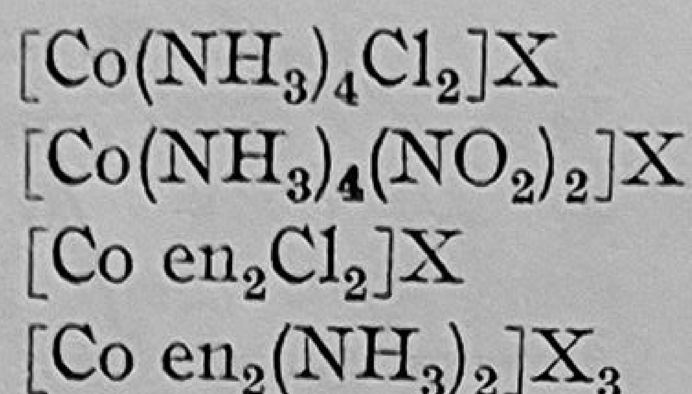
Folosind activitatea în trans a liganzilor, Cerniaev a reușit să prepare cele trei modificații izomere ale combinației [Pt(NH_2OH)(py)$NH_3(NO_2)]^+$. Mai recent, Gelman și colaboratorii au obținut cei trei izomeri geometrici ai combinațiilor [Pt$(C_2H_4)NH_3$ Cl Br], [Pt py NH_3Cl Br], [Pt py NH_3 Cl I] și foarte recent au izolat trei modificații izomere ale combinației cu compoziția [Pt py NH_3 Br NO_2.]

Combinații complexe cu număr de coordinație șase

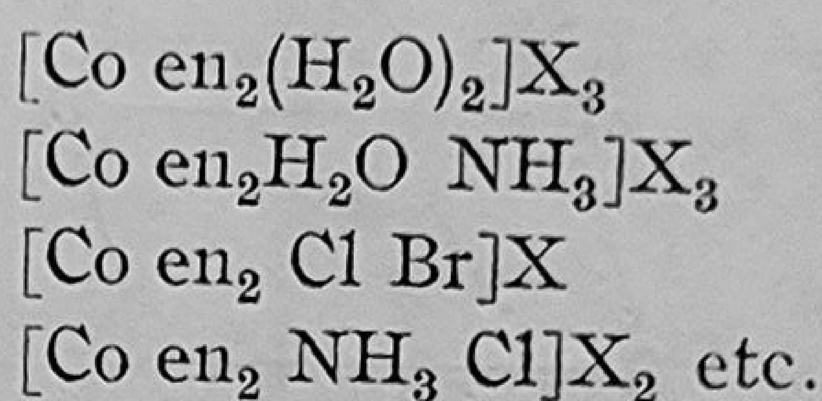
Combinații complexe cu liganzi mono- și bidentați. Cele mai multe combinații complexe hexacoordinate care prezintă această izomerie conțin liganzi mono- și bidentați și fac parte, din clasa tetraminelor, pentaminelor și hexaminelor. Aceste combinații pot fi reprezentate prin următoarele formule generale:

Ma_4b_2 în care a reprezintă o amină monodentată sau a_2, o amină bidentată, iar *b* un radical acid sau o moleculă neutră, și Ma_4bc în care a are aceeași semnificație, iar cei doi liganzi b și c sînt fie doi radicali acizi diferiți, fie două molecule neutre diferite, fie o moleculă neutră și un radical acid.

Dintre combinațiile complexe aparținînd acestor tipuri generale, pentru care izomerii geometrici sînt cunoscuți de multă vreme, pot fi citate:

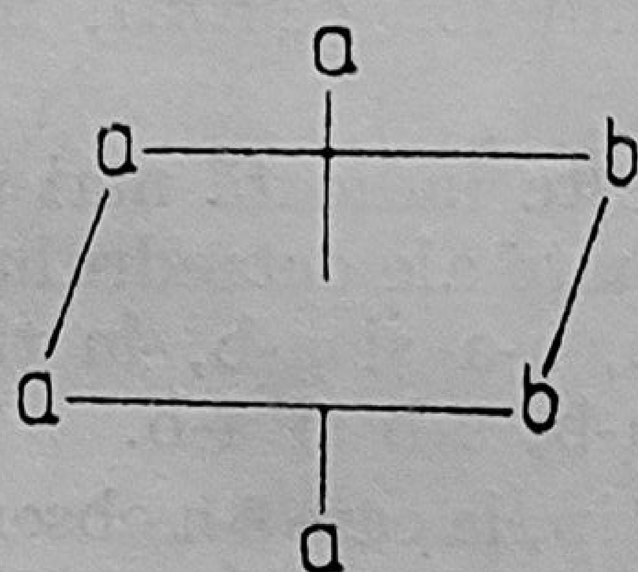


$[Co(NH_3)_4Cl_2]X$
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$
$[Co\ en_2Cl_2]X$
$[Co\ en_2(NH_3)_2]X_3$

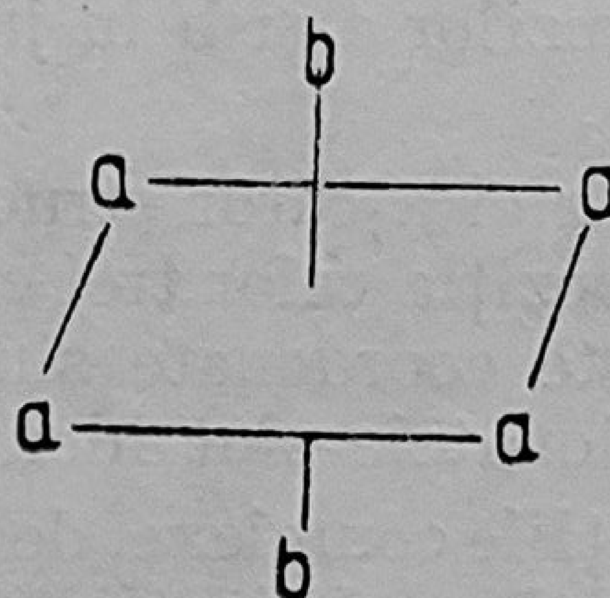


$[Co\ en_2(H_2O)_2]X_3$
$[Co\ en_2H_2O\ NH_3]X_3$
$[Co\ en_2\ Cl\ Br]X$
$[Co\ en_2\ NH_3\ Cl]X_2$ etc.

Fiecare din aceste combinații poate exista sub forma a doi izomeri geometrici cis și trans cu structurile:



— cis —

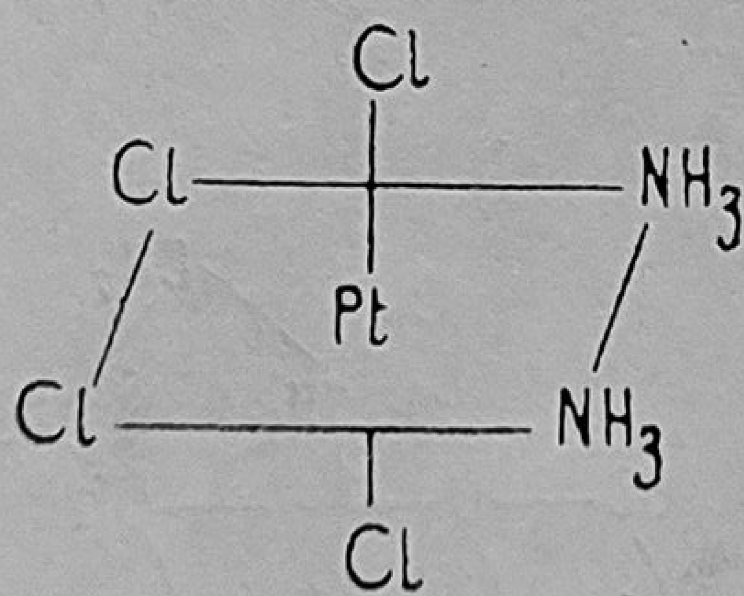


— trans —

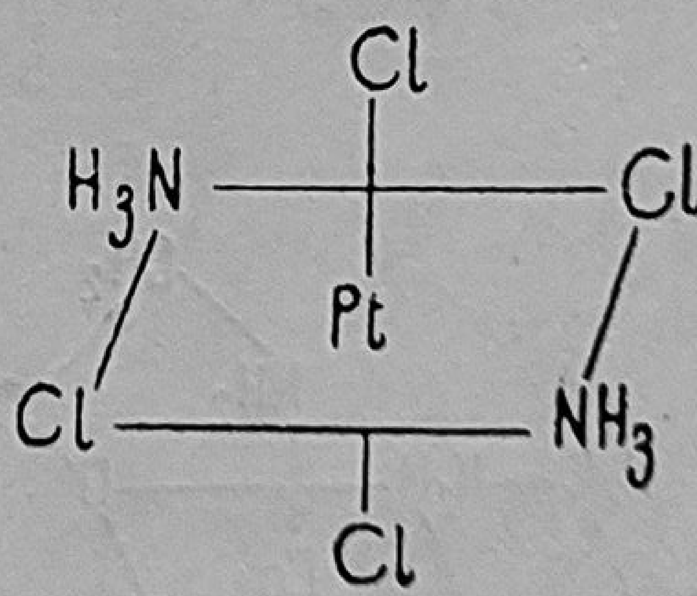
O izomerie de același fel se prevede și pentru combinațiile complexe de tipul tetraacido-diaminelor, pentru formula generală poate fi scrisă:

Ma_2b_4 unde a este o amină monodentată, iar b un radical acid.

O combinație complexă din această serie, care prezintă izomerie geometrică cis-trans, este $[Pt\ Cl_4(NH_3)_2]$ pentru care cele două modificații pot fi reprezentate:



— cis —

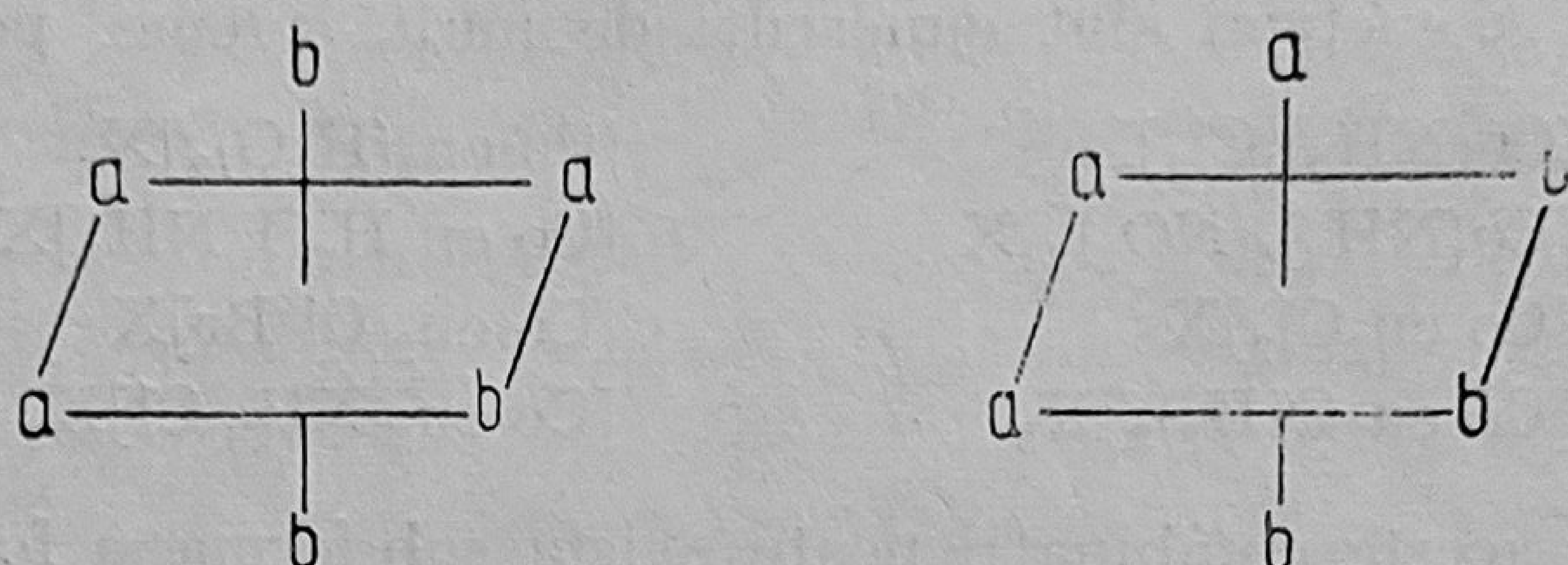


— trans —

În seria tetracidodiaminelor de cobalt nu s-a observat încă o asemenea izomerie. Combinațiile cu compoziția $M[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ se cunosc numai într-o singură modificație.

Un alt tip de combinații complexe pentru care se prevede proprietatea de a exista în două modificații izomere corespunde formulei generale:

Ma_3b_3 unde a și b sînt liganzi monodentați, molecule neutre sau molecule neutre și radicali acizi. Configurațiile celor doi izomeri geometrici ai unei astfel de combinații pot fi reprezentate schematic:



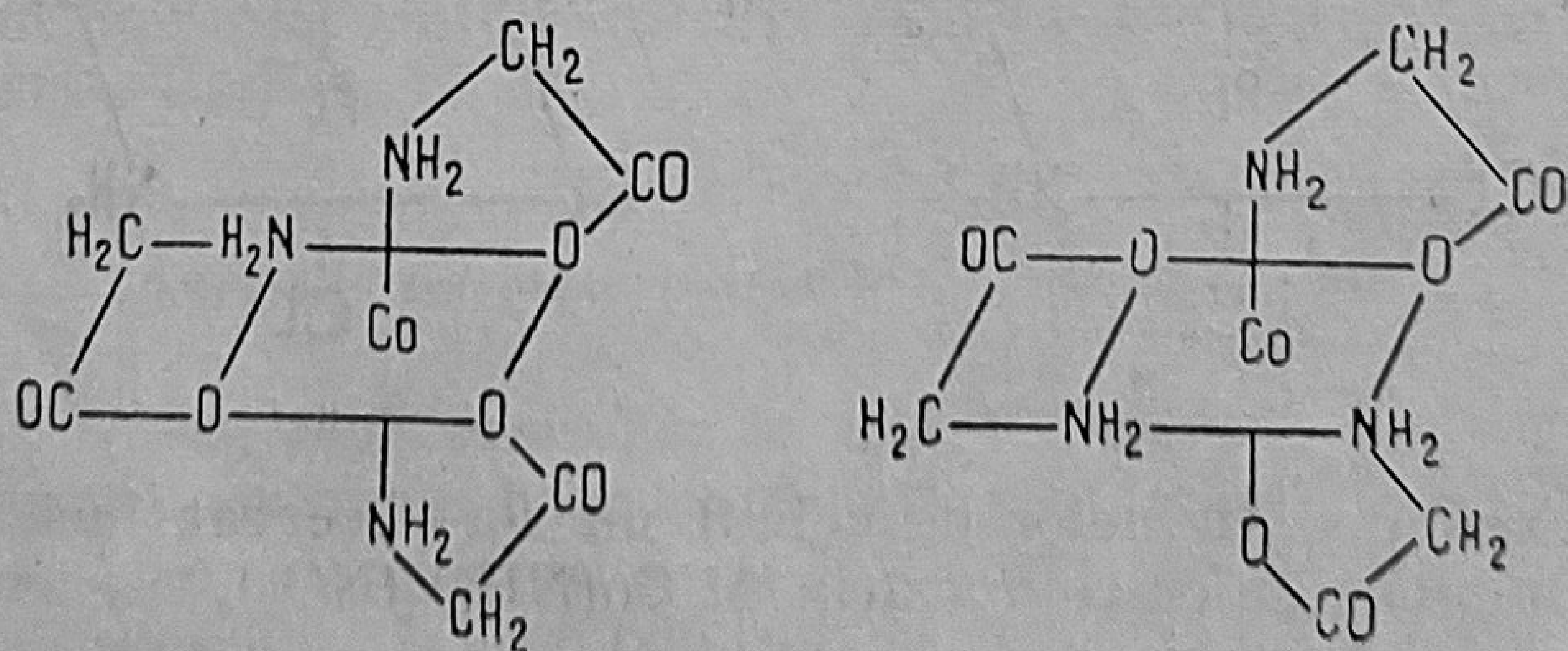
În afara acestor două configurații nu mai există nici o altă posibilitate de aranjare a liganzilor a și b în jurul unui ion central, într-o înconjurare octaedrică.

Izomerii geometrici a căror structură este indicată mai sus, se deosebesc între ei prin compoziția celor trei coordonate ale octaedrului. Pentru prima configurație, aceste coordonate sînt: b-b, a-a și a-b, în timp ce pentru a doua, toate coordonatele sînt identice: a-b, a-b și a-b.

Dintre combinațiile complexe, de acest tip, la care s-a observat proprietatea de a exista în două modificații, izomeri geometrici, pot fi citate: $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$ și $[Co(NH_3)_3(OH)_3]$.

Aceluiași tip general aparțin și combinațiile în care, grupările coordinate la ionul metalic central nu sînt independente, ci intră în compoziția aceleiași molecule. Astfel de combinații care conțin liganzi bidentați nesimetrici — cum sînt aminoacizii —, coordinați prin atomi donori diferiți, pot fi reprezentate prin formula generală $M(ab)_3$.

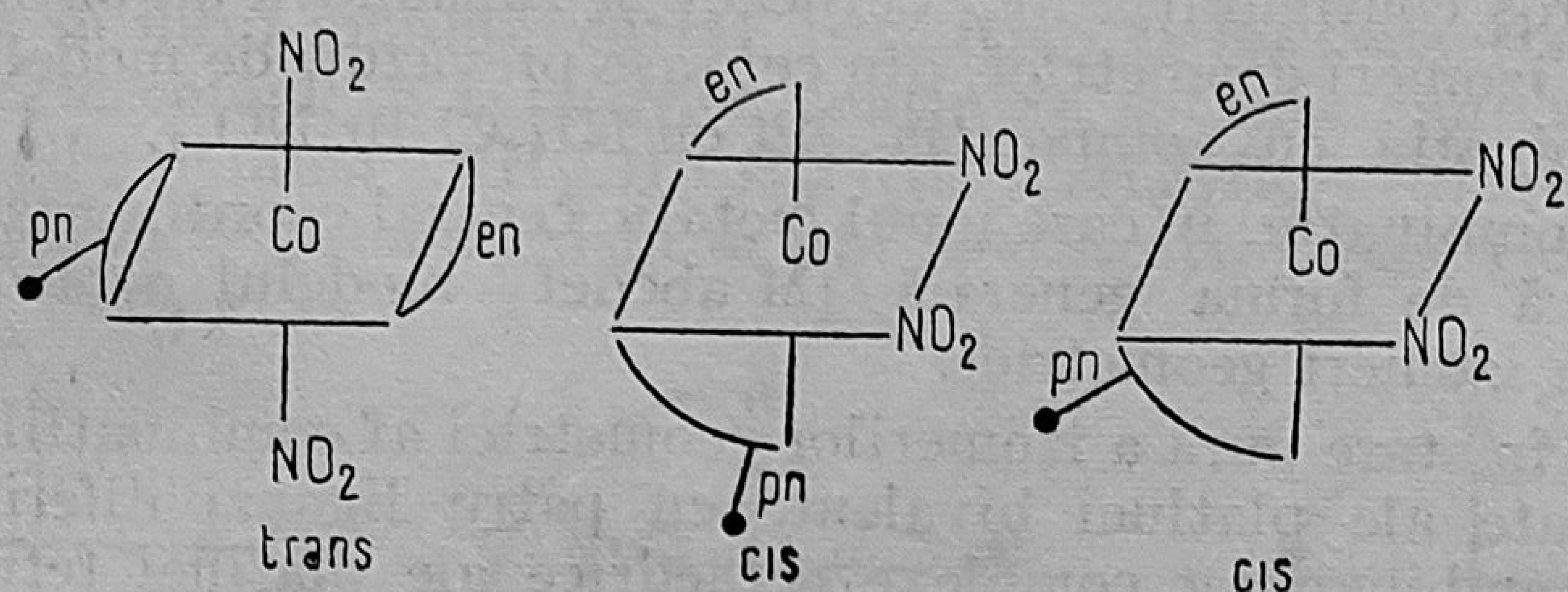
Din această categorie fac parte combinațiile complexe ale cobaltului (III) cu aminoacizi ca glicocol sau alanina, avînd compoziția [Co Gl³], respectiv $[Co\ Ala_3]$($Gl=CH_2(NH_2)COO^-$; $Ala=CH_3-CH(NH_2)COO^-$).



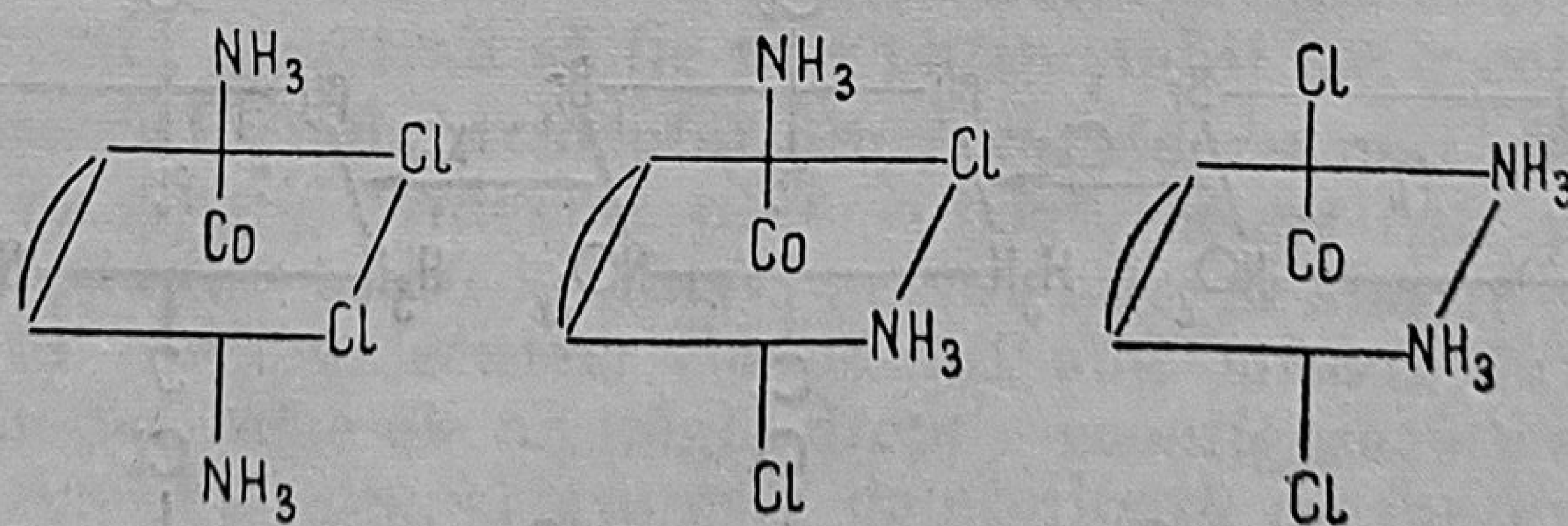
Configurațiile celor doi izomeri geometrici ai combinației [Co Gl_3] pot fi reprezentate schematic ca mai sus:

Cele două modificații ale acestei combinații se obțin împreună, dar pot fi separate pe baza diferenței de solubilitate.

Un alt caz de izomerie geometrică, determinat de coordinarea unei molecule nesimetrice, cum este propilendiamina, este acela observat la combinația [Co en pn$(NO_2)_2$]Br. Cei doi atomi de azot, atomii donori ai moleculei de propilendiamină (pn=$NH_2(CH_3)CH-CH_2-NH_2$) nu sînt echivalenți, deoarece unul este legat la un carbon secundar, iar al doilea la un carbon terțial. Datorită acestui fapt, în modificația cis a combinației menționate mai sus, propilendiamina poate fi coordinată în două moduri diferite, în funcție de poziția grupei metil (reprezentată prin simbolul ●) și anume:

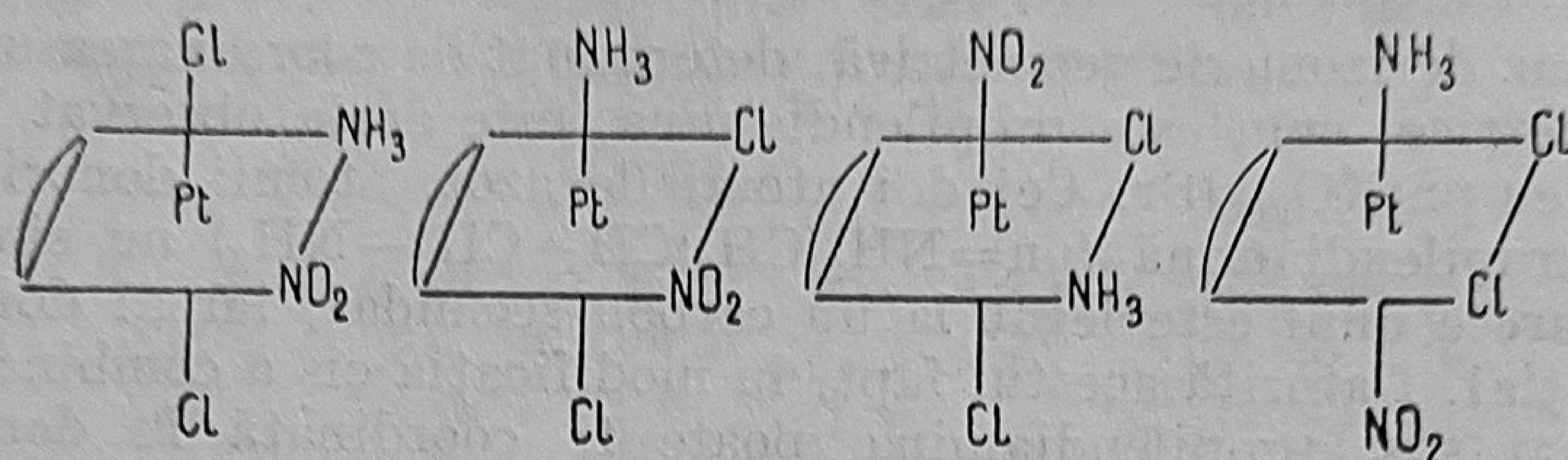


Alt tip de combinații complexe care pot prezenta izomerie geometrică sînt acelea care corespund formulei generale [M(AA)a_2b_2] în care numai doi liganzi monodentați *a* din formula indicată mai sus, Ma_4b_2, sînt înlocuiți printr-o moleculă bidentată. Astfel, de exemplu, pentru combinația [Co en$(NH_3)_2Cl_2$]$^+$ sînt posibile următoarele trei configurații: prima fiind trans-diamino-cis-dicloro; a doua cis-dicloro, cis-diamino, iar a treia cis-diamino-trans-dicloro.



Cînd gradul de complexitate al moleculei crește, datorită diversității liganzilor, numărul izomerilor geometrici, teoretic posibil, devine extrem de mare.

Astfel, de exemplu, pentru combinația cu compoziția [Pt en NH_3 NO_2Cl_2]X, modelul octaedric prevede patru modificații izomere, și anume:



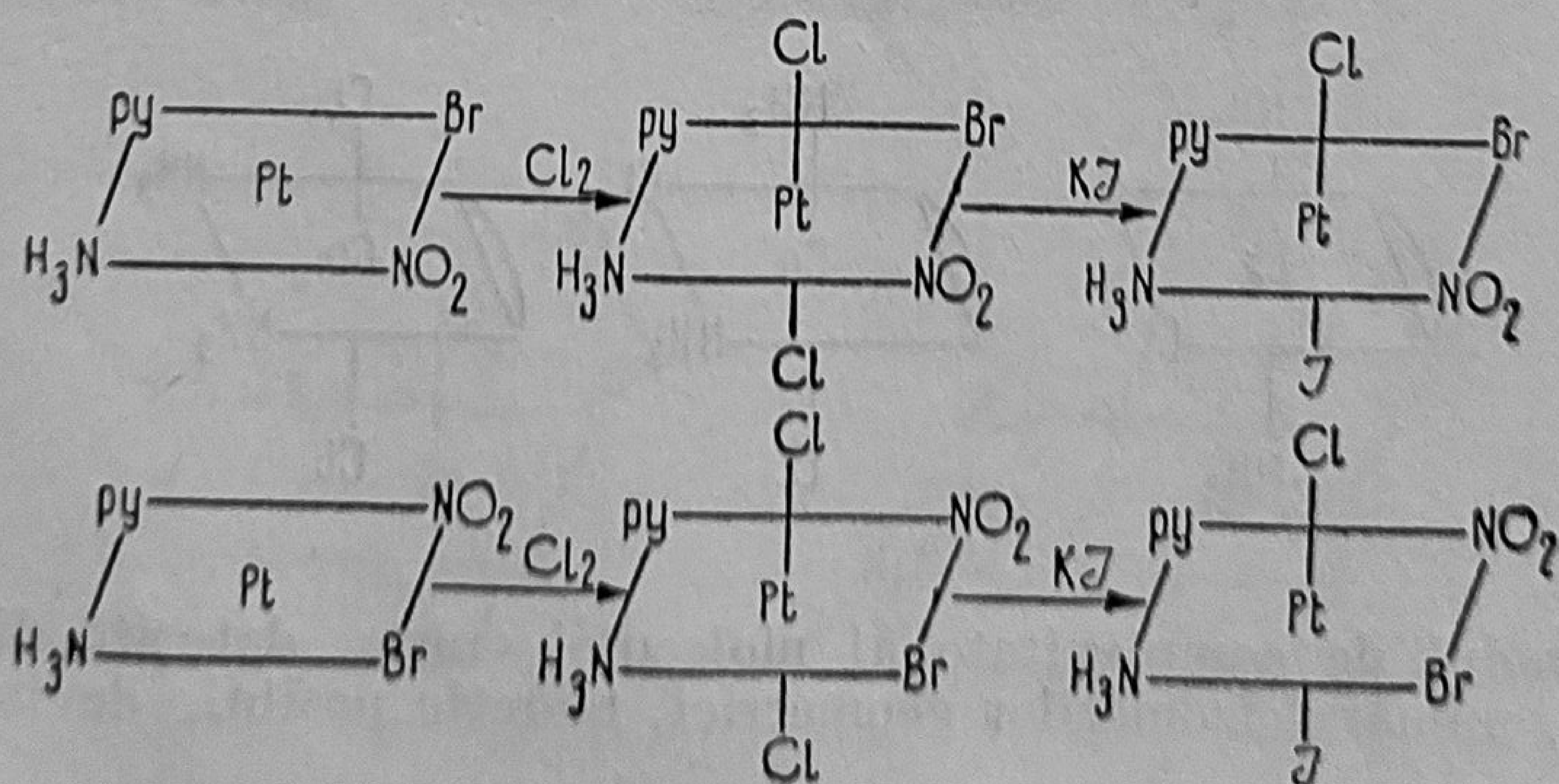
I. I. Cerneaev a reușit să obțină primii trei izomeri și să dovedească în mod riguros configurația lor. Cerneaev și Adrianova au obținut, de asemenea, cinci izomeri geometrici, din cei șase prevăzuți de modelul octaedric pentru combinația cu compoziția [Pt en NH_3Cl Br NO_2].

Pentru o combinație, în care ionul metalic central coordinează șase liganzi diferiți, adică de forma generală [M abcdef] modelul octaedric prevede cincisprezece izomeri geometrici.

Obținerea în stare pură a izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe tetracoordinate ale platinei bivalente cu patru liganzi diferiți a permis prepararea combinațiilor complexe octaedrice ale platinei tetravalente cu șase liganzi diferiți.

Folosind ca punct de plecare diferiți izomeri geometrici ai combinațiilor platinei bivalente, Gellman și Essen [1] au reușit să obțină pînă în momentul de față șapte izomeri geometrici ai combinației cu compoziția [Pt py NH_3Cl Br J NO_2] din totalul de cincisprezece izomeri teoretic posibili.

Ultimii doi izomeri geometrici au fost obținuți foarte recent (1967), folosind izomerii combinației [Pt NH_3 py Br NO_2], conform reacțiilor:



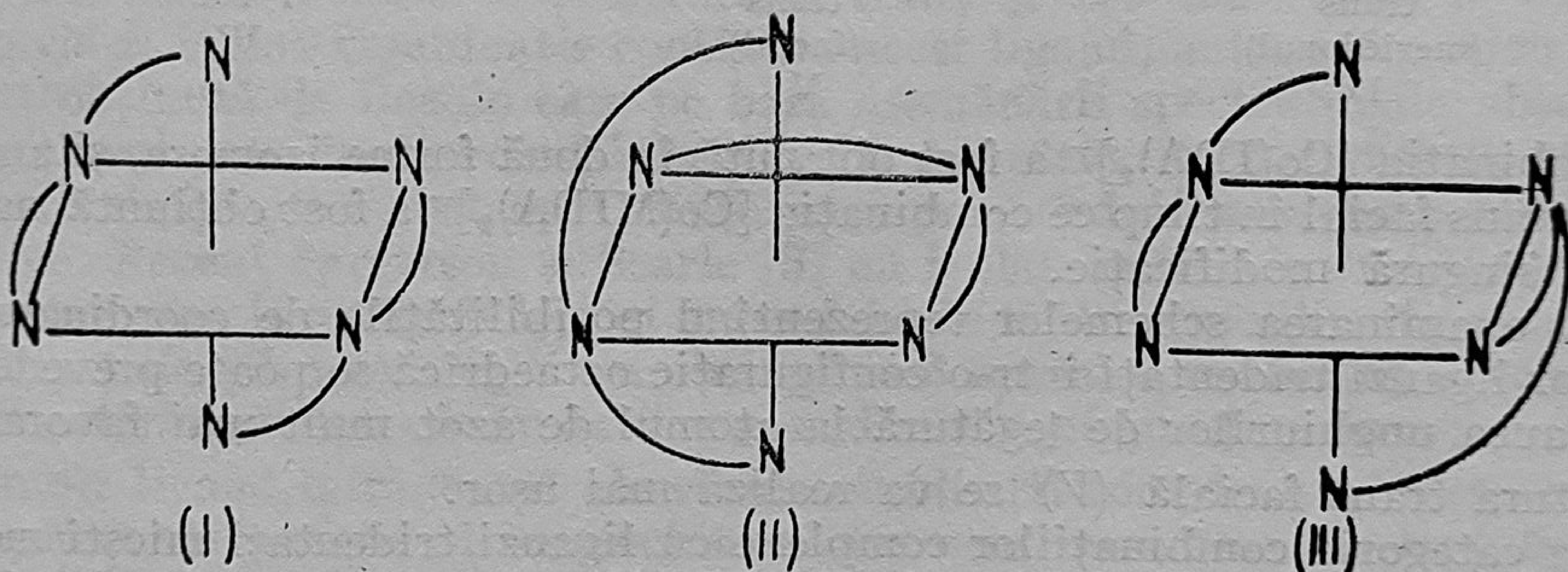
Combinații complexe cu liganzi tridentați. Cele mai multe combinații complexe care prezintă izomerie geometrică, sînt acelea care conțin liganzi mono și bidentați, după cum reiese de altfel și din marea varietate de tipuri de astfel de combinații, discutate în capitolul precedent.

Cu toate acestea, în ultima vreme studiul izomeriei geometrice la combinațiile complexe, conținînd liganzi cu o capacitate coordinativă mai mare decît doi, anume tri-, tetra- și pentadentați, a cunoscut o dezvoltare considerabilă.

În general, posibilitatea obținerii izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe octaedrice conținînd liganzi polidentați depinde în primul rînd de stereochimia moleculei ligandului.

În funcție de cerințele sterice ale moleculei lor, liganzii polidentați pot adopta fie o singură configurație în care caz izomeria geometrică este exclusă, fie datorită flexibilității moleculei lor, aceștia pot adopta diverse configurații posibile în jurul ionului central, permițînd astfel izomeria geometrică.

O combinație complexă octaedrică conținînd cel mai simplu ligand tridentat, dietilentriamina $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, -dien- de forma generală $[M(dien)_2]^{n+}$, poate exista în trei modificații geometrice, și anume:



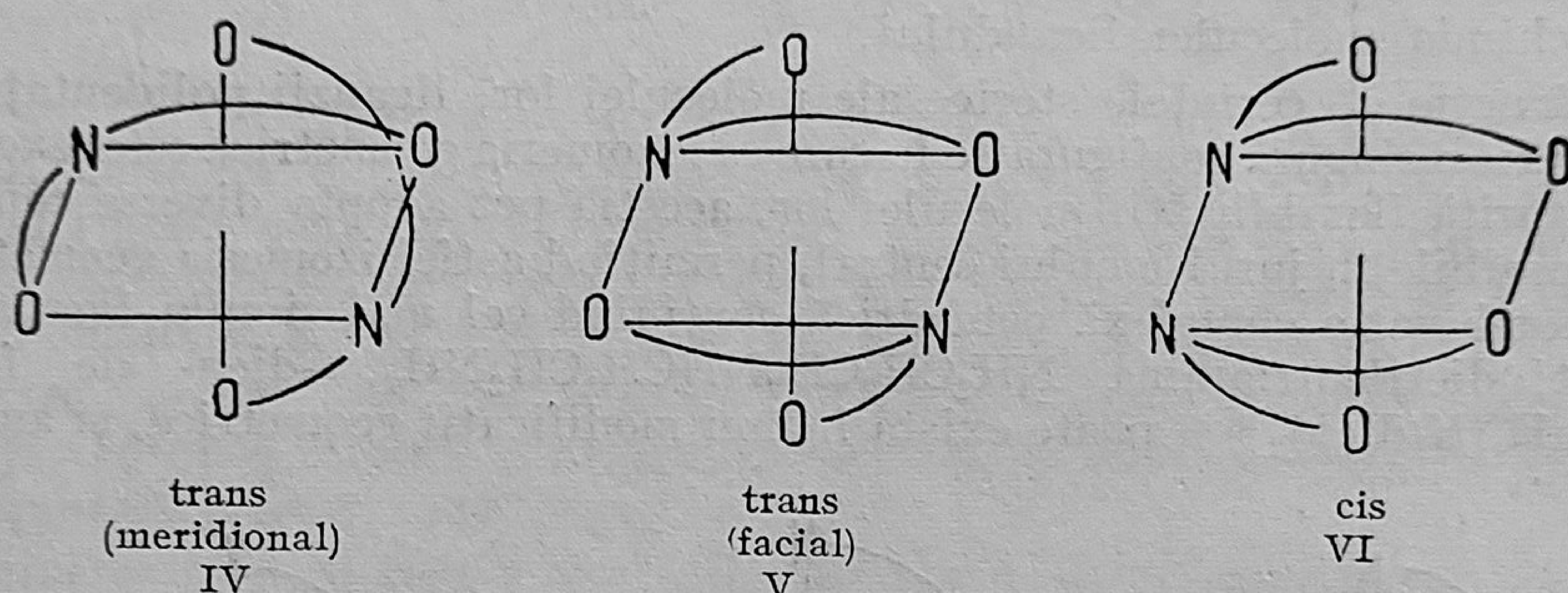
Din cauza stereochimiei tetraedrice a azotului tetracovalent în combinația cu structura II, ciclurile chelate sînt puțin deformate și distorsionate de la planul conținînd atomii de azot. Datorită acestui fapt este de așteptat ca izomerul cu această structură să fie mai puțin stabil decît ceilalți.

Spre deosebire de ligandul tridentat, dien, considerat mai sus, 2, 2′, 2″ — tripiridilul — un ligand tridentat plan — poate ocupa cele șase poziții în jurul unui ion metalic hexacoordinat, numai într-un singur aranjament, și anume acela în care moleculele ligandului sînt situate în două planuri ecuatoriale, care fac între ele un unghi drept — configurație corespunzătoare structurii II. Această comportare este determinată de faptul că direcțiile legăturilor azot-metal trebuie să fie în planul ciclurilor piridinice, care, pentru rezonanță maximă trebuie să fie coplanare. Rezultă deci că ciclurile chelate și cele piridinice trebuie să fie de asemenea coplanare.

O grupă de combinații complexe conținînd liganzi tridentați cu atomi donori diferiți, care au fost studiate în scopul caracterizării lor din punct

de vedere stereochimic sînt acelea care conțin acidul iminodiacetic (IDA) și metiliminodiacetic (MIDA) de forma $[Co(IDA)_2]^-$ și $[Co(MIDA)_2]^-$[2] ca și o serie de combinații complexe cu liganzi tridentați micști dintre care unul este dietilentriamina (dien), iar al doilea unul din următorii acizi aminodiacarboxilici: iminodiacetic, metiliminodiacetic și piridin-2,6-dicarboxilic (PDC), de forma: $[Codien(IDA)]^+$, $[Codien(MIDA)]^+$$[Co(dien)(PDC)]^+$ [3].

Configurațiile celor trei izomeri geometrici ai combinațiilor cu liganzi tridentați identici sînt reprezentate schematic mai jos, (sînt indicați numai atomii donori; cis și trans se referă la poziția atomilor de azot):



trans (meridional) IV — trans (facial) V — cis VI

Combinația $[Co(IDA)_2]^-$ a fost obținută în două forme izomere, și anume cis și trans facial în timp ce combinația $[Co(MIDA)_2]^-$ a fost obținută numai într-o singură modificație.

Din examinarea schemelor reprezentînd posibilitățile de coordinare ale acestor liganzi tridentați într-o configurație octaedrică se poate prevedea că din cauza unghiurilor de legătură la atomul de azot mult mai favorabile, structura trans facială (*V*) se va realiza mai ușor.

Din categoria combinațiilor complexe cu liganzi tridentați micști merită să fie menționată combinația $[Co\ dien(IDA)]^+$, care reprezintă primul caz, în care de la o combinație octaedrică, conținînd doi liganzi tridentați, au fost obținute toate cele trei modificații izomere posibile.

Studiile efectuate asupra combinațiilor complexe menționate mai sus, conținînd liganzi tridentați identici sau micști, conduc la concluzia că, în general, posibilitatea de separare a diverșilor izomeri geometrici depinde de stereochimia moleculei ligandului.

Deformarea ligandului și interacțiile sterice pe care coordinarea lui le induce în molecula combinației complexe, depind de configurația realizată într-o măsură determinată la rîndul ei de stereochimia însăși a moleculei ligandului.

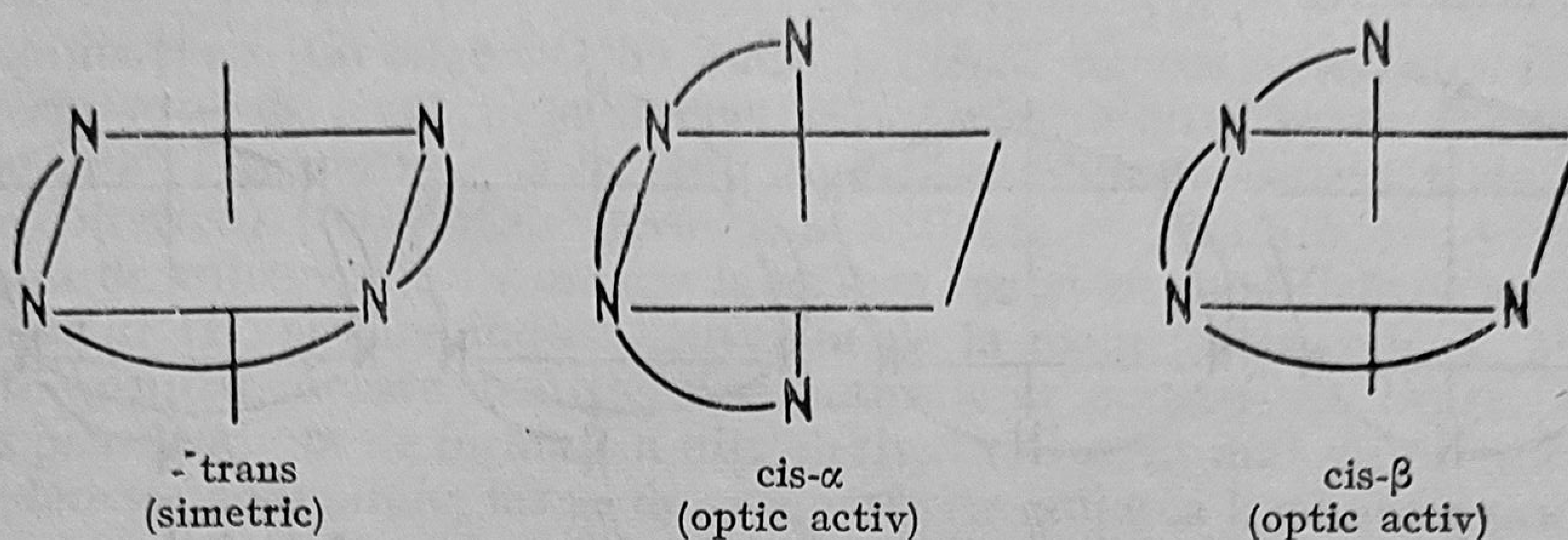
Combinații complexe cu liganzi tetradentați. Cel mai simplu ligand tetradentat este trietilen-tetramina:



$$NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$$

Datorită flexibilității moleculei sale, acest ligand se poate coordina la un ion metalic central hexacoordinat fie într-un aranjament plan, fie într-unul

neplan, conducînd la trei izomeri geometrici, reprezentaţi schematic ca mai jos:



trans (simetric) cis-α (optic activ) cis-β (optic activ)

Configuraţia trans prezintă două plane de simetrie, astfel încît combinaţiile complexe cu această configuraţie nu sînt dedublabile în antipozi optici.

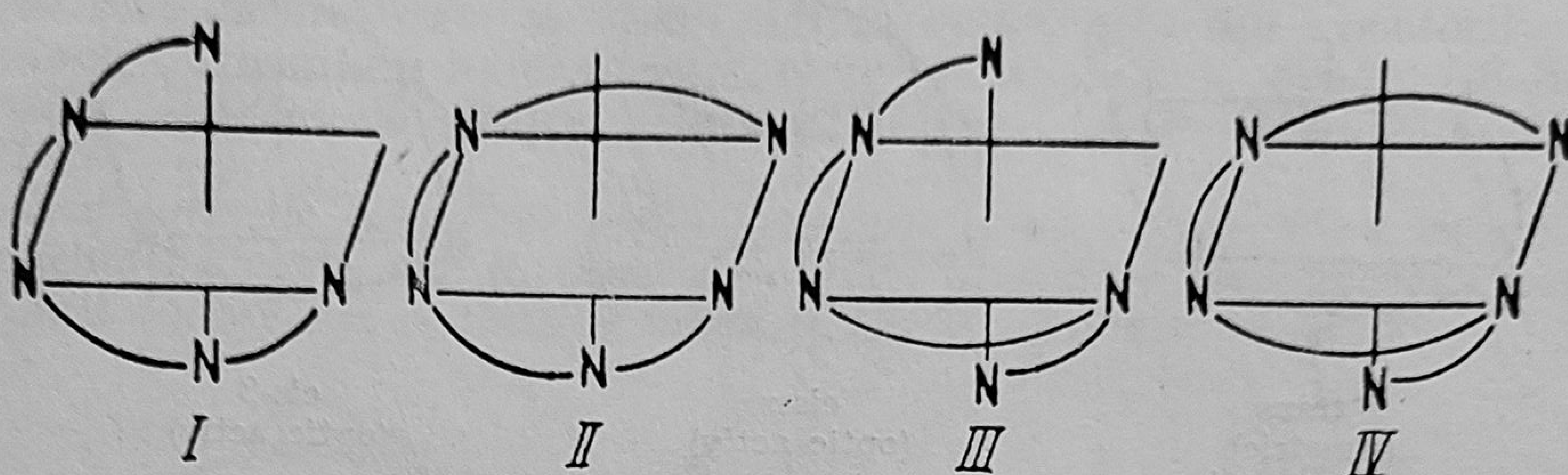
Deoarece nici una din configuraţiile cis nu prezintă plan şi centru de simetrie, ambele trebuie să existe în forme enantiomere.

Din cauza stereochimiei tetraedrice a atomilor de azot, deformarea ligandului va fi cea mai mare în configuraţia trans şi cea mai mică în configuraţia cis-α. Prima combinaţie conţinînd acest ligand, anume [Co trien Cl_2]Cl a fost obţinută de Basolo care pe baza asemănării spectrului de absorbţie, cu acela al combinaţiei cis-[Co en_2Cl_2]Cl, i-a atribuit configuraţia cis [4]. Această structură a fost apoi confirmată prin dedublarea combinaţiei respective. Recent Sargerson şi Searle [5] au izolat toate cele trei modificaţii ale cationului $[Co(trien)Cl_2]^+$ şi au dedublate ambele modificaţii cis. De la combinaţiile [Cr trien X_2]Y s-a obţinut însă numai o modificaţie, căreia pe baza determinărilor efectuate i s-a atribuit configuraţia cis-α.

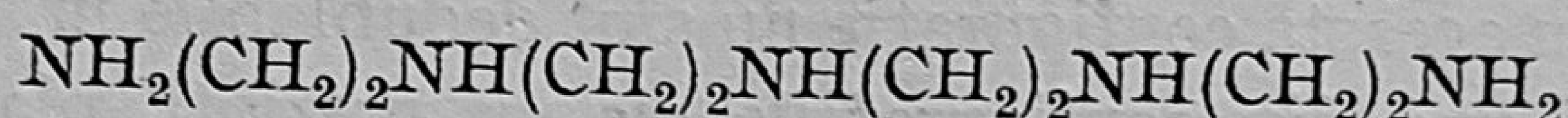
Un alt ligand tetradentat ale cărui combinaţii complexe au fost studiate din punct de vedere al stereochimiei lor este tetramina cu lanţ liniar 1, 3-bi(2-amino-etilamino)propan (beap), $NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2$-$NH_2$[6]. Acest ligand este foarte asemănător ligandului tetradentat trien, menţionat mai sus, de care diferă numai prin faptul că are o punte trimetilenică în locul punţii etilenice.

Cu acest ligand au fost preparate şi caracterizate două modificaţii ale combinaţiei [Co beap Cl_2]Cl, una de culoare verde, a doua violetă. Pentru aceste combinaţii ca şi pentru cele menţionate mai sus sînt posibili trei izomeri geometrici, şi anume trans, cis-α şi cis-β. Deoarece diferenţele structurale între cei doi liganzi sînt neînsemnate este de aşteptat ca spectrele I.R. ale combinaţiilor complexe, conţinînd aceşti liganzi să fie foarte asemănătoare pentru cazurile în care aceştia sînt coordinaţi în acelaşi mod. Compararea spectrelor IR şi a spectrelor electronice ale celor două modificaţii ale combinaţiei [Co beap Cl_2]Cl cu spectrele combinaţiilor, conţinînd ligandul trietilentetramină, permite atribuirea configuraţiilor trans şi cis-α, primelor combinaţii.

Combinații complexe cu liganzi pentadentați. Coordinarea unui ligand pentadentat liniar, la un ion metalic central octaedric, conduce la următoarele structuri:



Pentru ligandul pentadentat tetraetilenpentamina(tetren):



$$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$$

care se poate coordina la un ion metalic central octaedric prin toți cei cinci atomi de azot, modelele moleculare arată că toate configurațiile pot fi realizate deși nu cu aceeași ușurință.

Folosind acest ligand, House și Garner [7] reușesc să prepare și să caracterizeze prin spectrele lor de absorbție unii din izomerii geometrici ai combinațiilor de forma [M(tetren)X]Y, unde M este cobalt (III) sau crom (III).

Astfel pentru combinația [Co tetren Cl]$ZnCl_4$, autorii reușesc să separe două modificații, -α și β-, cărora pe baza spectrelor lor de absorbție (IR și vizibil) le atribuie structurile probabile I și II.

Pentru combinația analogă de crom, a fost obținută o singură modificație, căreia pe baza asemănării spectrului I.R. cu acela al modificației α a combinației [Co tetren Cl]$ZnCl_4$, i-a fost atribuită aceeași configurație.

Cercetarea schemelor reprezentate mai sus arată că în perechea de izomeri cu configurațiile I—II, trecerea de la o configurație la alta se realizează prin deplasarea unei grupe amină primară; același lucru este valabil și pentru perechea de configurații III—IV. Ținînd seama de ușurința cu care cele două modificații obținute α și β pot fi interconvertite chimic, este probabil ca acestea să se găsească între ele în același raport ca perechea de izomeri I și II sau III și IV.

Din cercetarea schemelor indicate reiese de asemenea că în perechea de izomeri cu configurațiile I și II nici una, respectiv numai una din grupele amină secundară, este deformată de la unghiul tetraedric normal, în timp ce pentru izomerii cu configurațiile III și IV una, respectiv două grupe amină secundară sînt deformate.

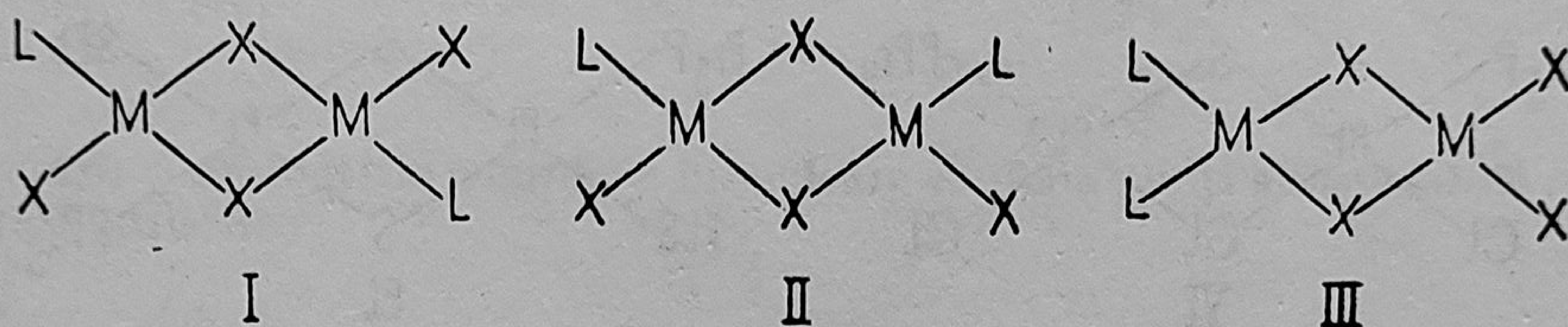
Această constatare poate fi interpretată în sensul că cele două modificații ale combinației [Cotetren Cl]$ZnCl_4$ corespund configurațiilor I și II.

Din studiile efectuate de House și Garner, asupra combinațiilor complexe de tipul $[Co(tetren)X]^{2+}$, se ajunge la o concluzie interesantă și anume, configurația izomerului obținut pare să fie sensibilă la natura ligandului X.

Astfel cînd $X = Cl^-$, Br^- și NCS^- se obțin ambele modificații (α și β); cînd $X = H_2O$, OH^-, N_3^- și ONO^-, se obțin numai izomerii α, iar cînd $X = NO_2^-$, numai izomerii β.

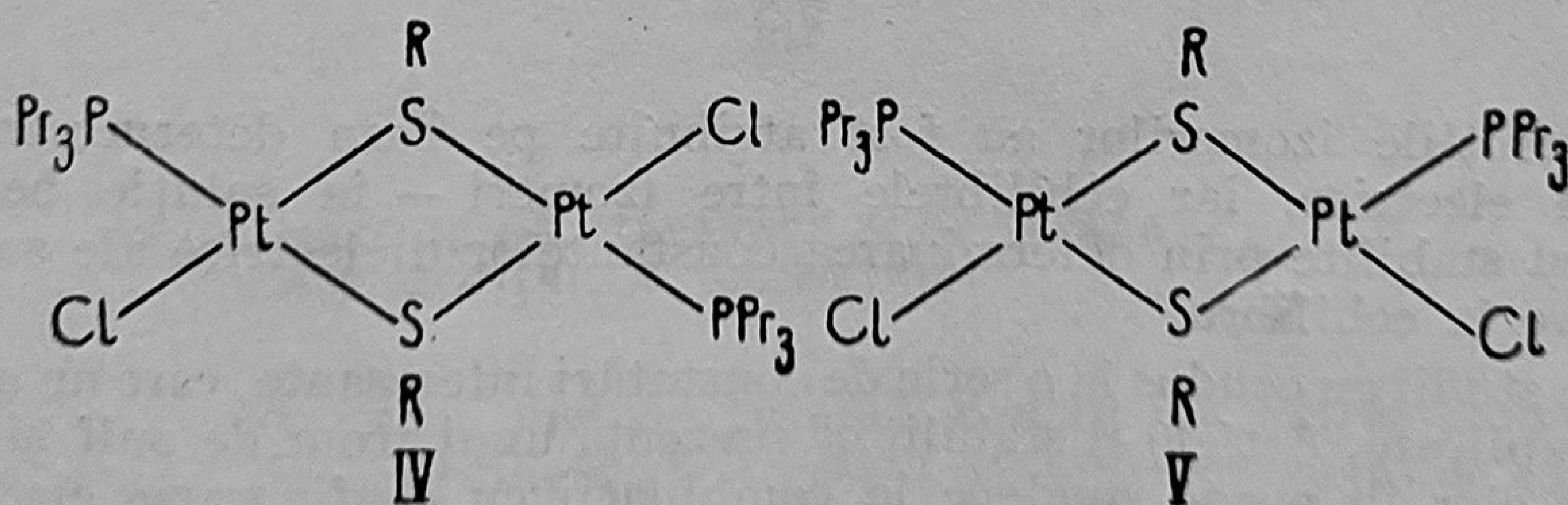
Combinația α-[Co tetren ONO]$ZnCl_4$ prezintă un caz interesant de dublă izomerizare — de legătură și geometrică. Astfel în circa patru zile în stare solidă la 25°, sau într-o oră la 110°, această combinație suferă izomerizarea la β-[Co(tetren) NO_2]$ZnCl_4$. Această modificare structurală se reflectă în variația de culoare, de la orange la galben, ca și în modificările care apar în spectrul IR, și care indică conversia de la modificația α la β, și de la nitrito la nitro. Aceste modificări structurale ar putea fi explicate pe de o parte prin tendința de formare a nitroderivatului mult mai stabil din punct de vedere termodinamic, iar pe de altă parte rearanjarea ligandului pentadentat, ca o consecință a cerințelor sterice mai mari ale grupării nitro.

Combinații complexe polinucleare. Dintre combinațiile complexe binucleare cu număr de coordinație patru prezintă izomerie geometrică combinațiile care aparțin tipului general $M_2L_2X_4$. Teoretic o astfel de combinație poate să existe în următoarele forme izomere:



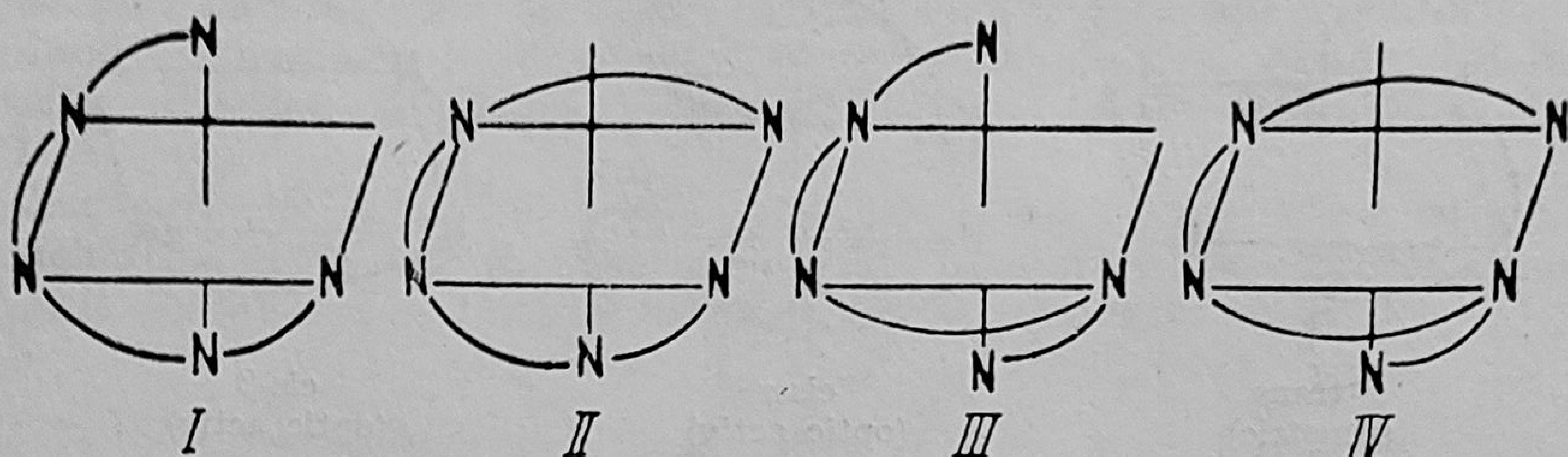
Combinația [$Pt_2(PPr_3)_2Cl_4$] se cunoaște în stare solidă într-o singură modificație, căreia i s-a atribuit configurația I trans. Măsurători de moment de dipol efectuate asupra soluțiilor benzenice indică o cantitate foarte mică (circa 2%) din modificația cis(II) în echilibru cu modificația I, trans.

Pentru combinațiile de forma [$Pt_2(SR)_2(PPr_3)_2Cl_2$] au fost izolate ambele modificații — cis și trans — cu structurile:



Posibilitatea separării în aceste cazuri a ambelor modificații, este atribuită faptului că puntea tio, fiind mult mai stabilă decît aceea realizată prin clor, tendința combinațiilor de a disocia în fragmente monomere este mai mică.

Combinații complexe cu liganzi pentadentați. Coordinarea unui ligand pentadentat liniar, la un ion metalic central octaedric, conduce la următoarele structuri:



Pentru ligandul pentadentat tetraetilenpentamina(tetren):



$$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$$

care se poate coordina la un ion metalic central octaedric prin toți cei cinci atomi de azot, modelele moleculare arată că toate configurațiile pot fi realizate deși nu cu aceeași ușurință.

Folosind acest ligand, House și Garner [7] reușesc să prepare și să caracterizeze prin spectrele lor de absorbție unii din izomerii geometrici ai combinațiilor de forma [M(tetren)X]Y, unde M este cobalt (III) sau crom (III). Astfel pentru combinația [Co tetren Cl]$ZnCl_4$, autorii reușesc să separe două modificații, -α și β-, cărora pe baza spectrelor lor de absorbție (IR și vizibil) le atribuie structurile probabile I și II.

Pentru combinația analogă de crom, a fost obținută o singură modificație, căreia pe baza asemănării spectrului I.R. cu acela al modificației α a combinației [Co tetren Cl]$ZnCl_4$, i-a fost atribuită aceeași configurație. Cercetarea schemelor reprezentate mai sus arată că în perechea de izomeri cu configurațiile I—II, trecerea de la o configurație la alta se realizează prin deplasarea unei grupe amină primară; același lucru este valabil și pentru perechea de configurații III—IV. Ținînd seama de ușurința cu care cele două modificații obținute α și β pot fi interconvertite chimic, este probabil ca acestea să se găsească între ele în același raport ca perechea de izomeri I și II sau III și IV.

Din cercetarea schemelor indicate reiese de asemenea că în perechea de izomeri cu configurațiile I și II nici una, respectiv numai una din grupele amină secundară, este deformată de la unghiul tetraedric normal, în timp ce pentru izomerii cu configurațiile III și IV una, respectiv două grupe amină secundară sînt deformate.

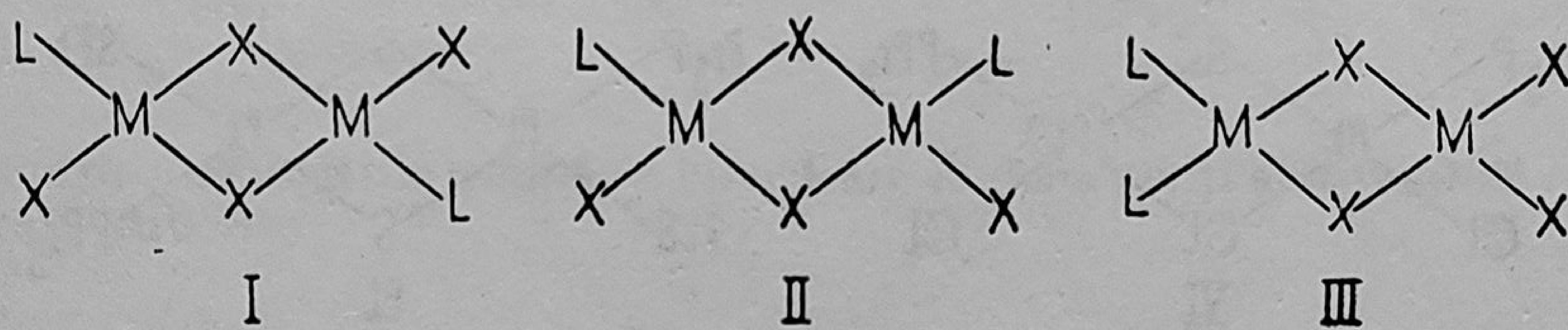
Această constatare poate fi interpretată în sensul că cele două modificații ale combinației [Cotetren Cl]$ZnCl_4$ corespund configurațiilor I și II.

Din studiile efectuate de House și Garner, asupra combinațiilor complexe de tipul $[Co(tetren)X]^{2+}$, se ajunge la o concluzie interesantă și anume, configurația izomerului obținut pare să fie sensibilă la natura ligandului X.

Astfel cînd $X=Cl^-$, Br^- și NCS^- se obțin ambele modificații (α și β); cînd $X=H_2O$, OH^-, N_3^- și ONO^-, se obțin numai izomerii α, iar cînd $X=NO_2^-$, numai izomerii β.

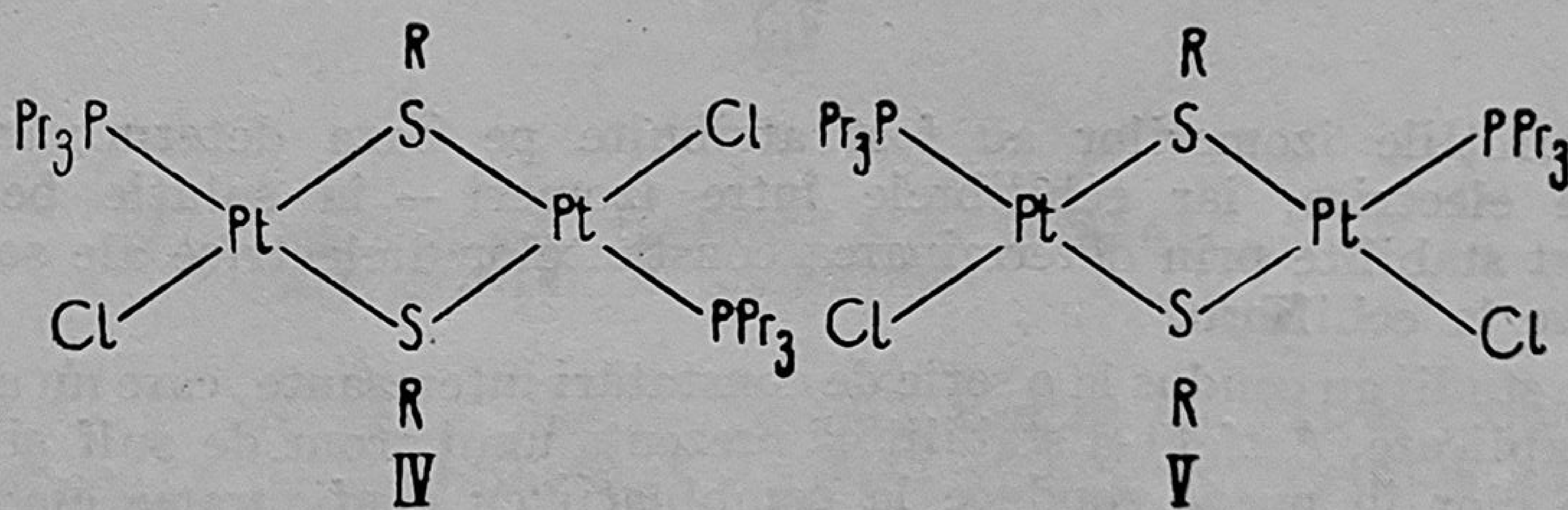
Combinația α-[Co tetren ONO]$ZnCl_4$ prezintă un caz interesant de dublă izomerizare — de legătură și geometrică. Astfel în circa patru zile în stare solidă la 25°, sau într-o oră la 110°, această combinație suferă izomerizarea la β-[Co(tetren) NO_2]$ZnCl_4$. Această modificare structurală se reflectă în variația de culoare, de la orange la galben, ca și în modificările care apar în spectrul IR, și care indică conversia de la modificația α la β, și de la nitrito la nitro. Aceste modificări structurale ar putea fi explicate pe de o parte prin tendința de formare a nitroderivatului mult mai stabil din punct de vedere termodinamic, iar pe de altă parte rearanjarea ligandului pentadentat, ca o consecință a cerințelor sterice mai mari ale grupării nitro.

Combinații complexe polinucleare. Dintre combinațiile complexe binucleare cu număr de coordinație patru prezintă izomerie geometrică combinațiile care aparțin tipului general $M_2L_2X_4$. Teoretic o astfel de combinație poate să existe în următoarele forme izomere:



Combinația [$Pt_2(PPr_3)_2Cl_4$] se cunoaște în stare solidă într-o singură modificație, căreia i s-a atribuit configurația I trans. Măsurători de moment de dipol efectuate asupra soluțiilor benzenice indică o cantitate foarte mică (circa 2%) din modificația cis(II) în echilibru cu modificația I, trans.

Pentru combinațiile de forma [$Pt_2(SR)_2(PPr_3)_2Cl_2$] au fost izolate ambele modificații — cis și trans — cu structurile:

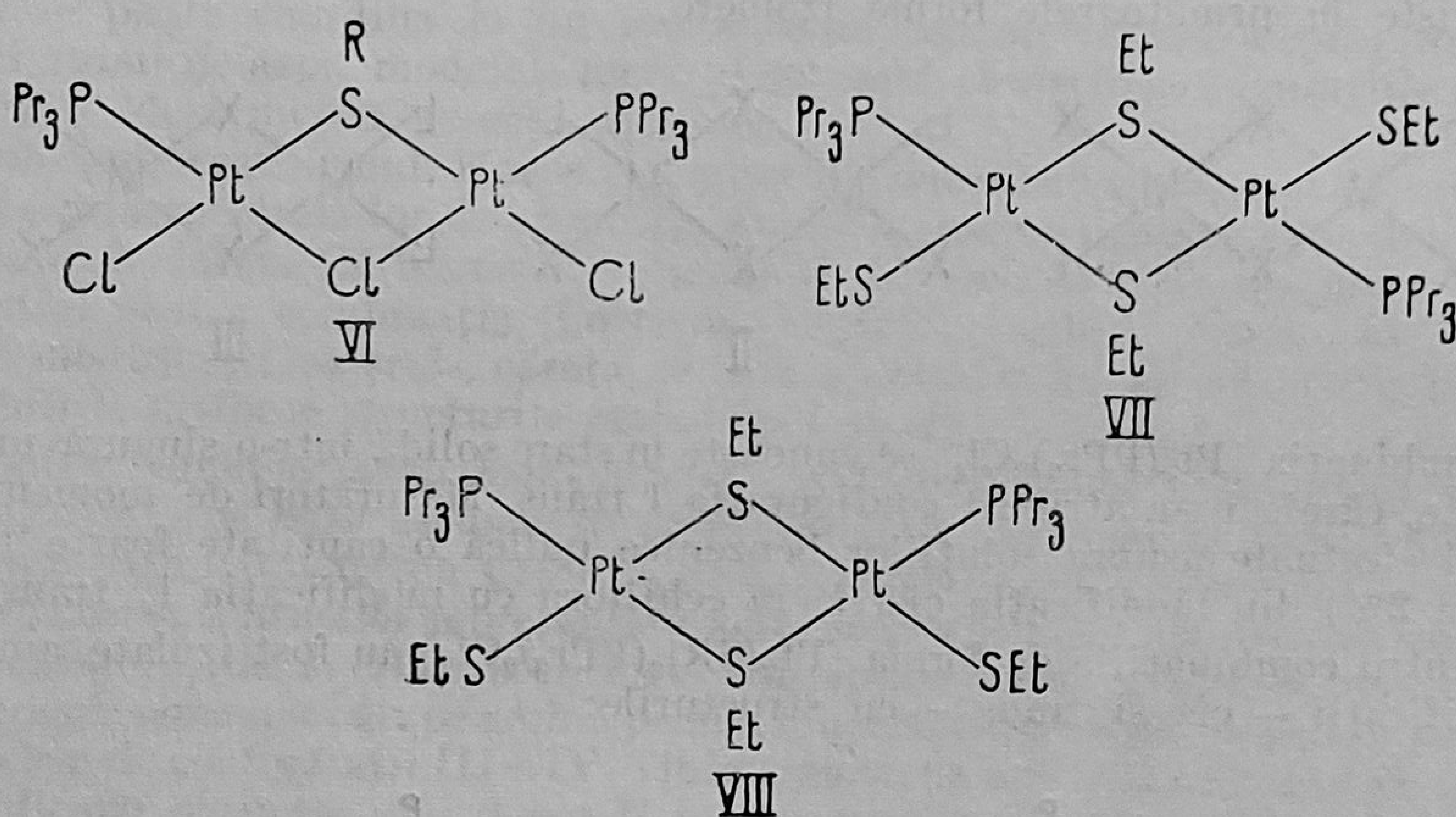


Posibilitatea separării în aceste cazuri a ambelor modificații, este atribuită faptului că puntea tio, fiind mult mai stabilă decît aceea realizată prin clor, tendința combinațiilor de a disocia în fragmente monomere este mai mică.

Cele două modificații izomere sînt stabile în benzen la temperatura ordinară, dar în benzen fierbinte sau în prezența unor cantități catalitice de tripropilfosfină, modificația trans este complet convertită la modificația cis.

Combinația analogă de paladiu $[Pd_2(Pr_3P)_2(SEt)_2Cl_2]$, a fost obținută în stare solidă într-o singură modificație, corespunzătoare configurației cis. În benzen la 25° această combinație izomerizează parțial, conducînd la un amestec în care modificația cis — apreciată din măsurători de dipol — predomină, fiind în proporție de 90%.

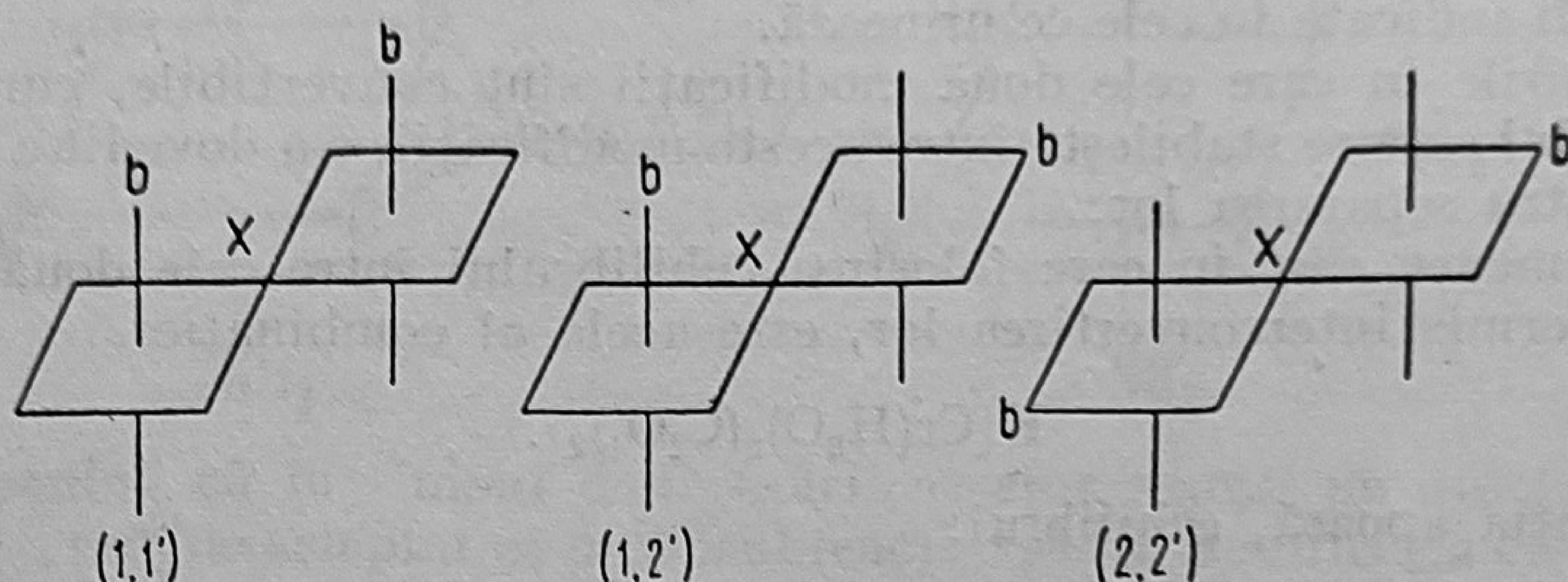
Pentru a cerceta factorii care stabilizează de preferință o modificație față de alta, Chatt și Hart [8] au preparat alte patru perechi de combinații complexe de acest tip general — izomeri cis-trans — în care $R=C_6H_{11}$, C_6H_5, p-C_6H_4—NO_2 și p-C_6H_4—OMe și pentru fiecare pereche de izomeri au determinat poziția echilibrului între cele două modificații în soluție de benzen. Autorii menționați au preparat de asemenea combinațiile monotio — corespunzătoare, pentru care au izolat numai modificația cis de forma (VI) ca și o pereche de izomeri (VII și VIII) ai tetratioderivatului



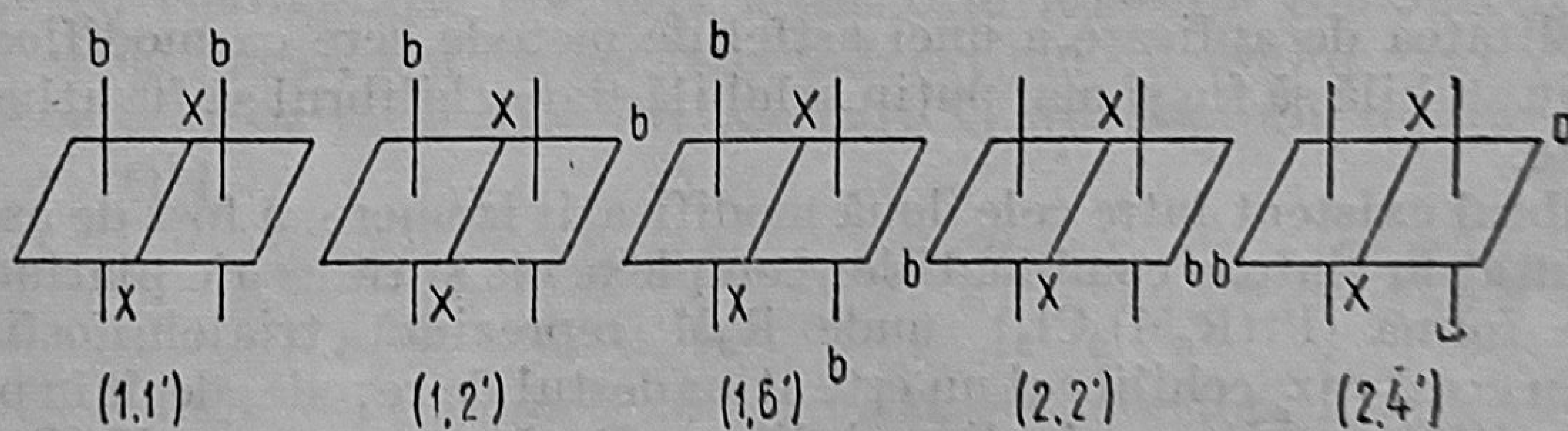
Configurațiile izomerilor au fost atribuite pe baza determinărilor de momente electrice, iar echilibrele între izomeri — în soluție benzenică — au fost stabilite prin determinarea constantelor dielectrice ale soluțiilor respective la echilibru.

Aceste studii au condus la o serie de constatări interesante, care nu au putut fi însă explicate. Astfel s-a stabilit că prezența unui atom de sulf și a unui atom de clor în punte conduce la combinații cu configurație cis; cu doi atomi de sulf în punte s-au obținut atît modificațiile cis cît și trans- stabilitatea relativă a celor doi izomeri fiind determinată de natura radicalului R. Pentru combinațiile în care R este alifatic, modificația cis este mult mai stabilă, în timp ce pentru combinațiile în care R este aromatic, este stabilizată modificația trans.

Combinaţii complexe polinucleare cu număr de coordinaţie şase. Numărul izomerilor geometrici teoretic posibil pentru combinaţiile complexe polinucleare hexacoordinate este mult mai mare decît acela pentru combinaţiile complexe mononucleare. Astfel, pentru combinaţiile complexe binucleare cele mai simple cu o punte şi cu două punţi de forma generală $[ba_4M-X-Ma_4b]$ şi $[ba_3-M\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{X}Ma_3b]$ sînt posibile trei, respectiv cinci forme geometrice diferite, reprezentate schematic ca:



Pentru combinaţiile complexe binucleare cu două punţi sînt posibile următoarele structuri:



c. METODE DE PREPARARE ŞI DE SEPARARE ALE IZOMERILOR GEOMETRICI

Nu există metode generale pentru prepararea izomerilor cis şi trans, condiţiile de obţinere ale acestora depind, în general de combinaţia considerată.

Dificultatea întîlnită în obţinerea unei combinaţii complexe cu o anumită configuraţie este în mare măsură atribuită faptului că în reacţiile respective pot avea loc rearanjări moleculare, care fac ca izomerul separat să nu fie întotdeauna cel care era aşteptat.

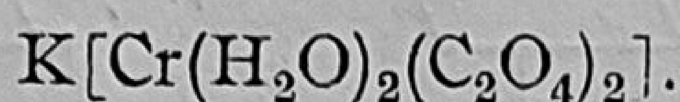
În sinteza combinațiilor complexe care pot prezenta izomerie geometrică, produsul reacției poate fi de la caz la caz fie un amestec al celor două modificații izomere, fie modificații individuale.

În unele cazuri cei doi izomeri geometrici obținuți în amestec sînt convertibili în soluție, în alte cazuri însă nu. Metodele folosite pentru obținerea compușilor individuali cu o anumită configurație pot fi diferite în funcție de cazul considerat.

În cazul în care cele două modificații nu sînt convertibile, separarea lor din produsul de reacție se poate realiza folosind diferite metode de separare, care vor fi indicate în cele ce urmează.

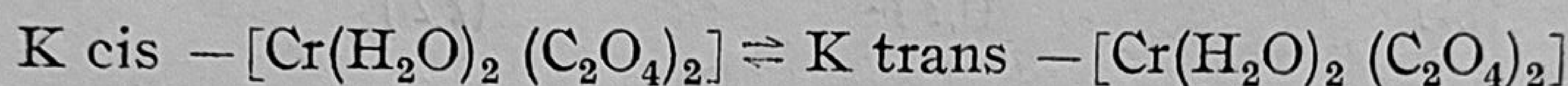
În cazurile în care cele două modificații sînt convertibile, cunoașterea echilibrului care se stabilește între aceste modificații, s-a dovedit a fi foarte utilă pentru separarea lor.

Un asemenea caz, în care folosirea echilibrului între cele două modificații a permis interconvertirea lor, este acela al combinației



$$K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2].$$

În soluția apoasă, echilibrul:



$$K\ cis-[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \rightleftharpoons K\ trans-[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$$

este deplasat aproape complet spre modificația cis.

Dacă soluția conținînd această combinație este evaporată încet la temperatura camerei, se separă într-o formă pură, combinația cu configurație trans, care este mai puțin solubilă. Prin răcirea rapidă a unei soluții fierbinți se separă combinația cu configurație cis.

Posibilitatea de aplicare a unei astfel de metode cere ca modificația cea mai puțin stabilă să fie și mai puțin solubilă, iar echilibrul să fie atins destul de repede.

Echilibrul existent între cele două modificații izomere, a fost de asemenea întrebuințat în sinteza combinațiilor complexe cis și trans ale platinei bivalente de forma $[Pt(R_3M)_2Cl_2]$, unde R_3M reprezintă trialchilfosfine sau arsine. În acest caz, echilibrul nu este atins destul de repede, decît în prezența unor cantități catalitice de ligand liber. Dacă se tratează $K_2[PtCl_4]$ cu ligandul R_3M, se obține un amestec al celor doi izomeri geometrici. În soluția benzenică, echilibrul între aceste două modificații este deplasat aproape complet spre forma trans. La evaporarea unei soluții conținînd ligand liber, cristalizează modificația cis, deoarece aceasta este mai puțin solubilă. Izomerul trans poate fi obținut prin adăugarea combinației complexe binucleare $[Pt_2(R_3M)_2Cl_4]$, care îndepărtînd catalizatorul prin reacția:



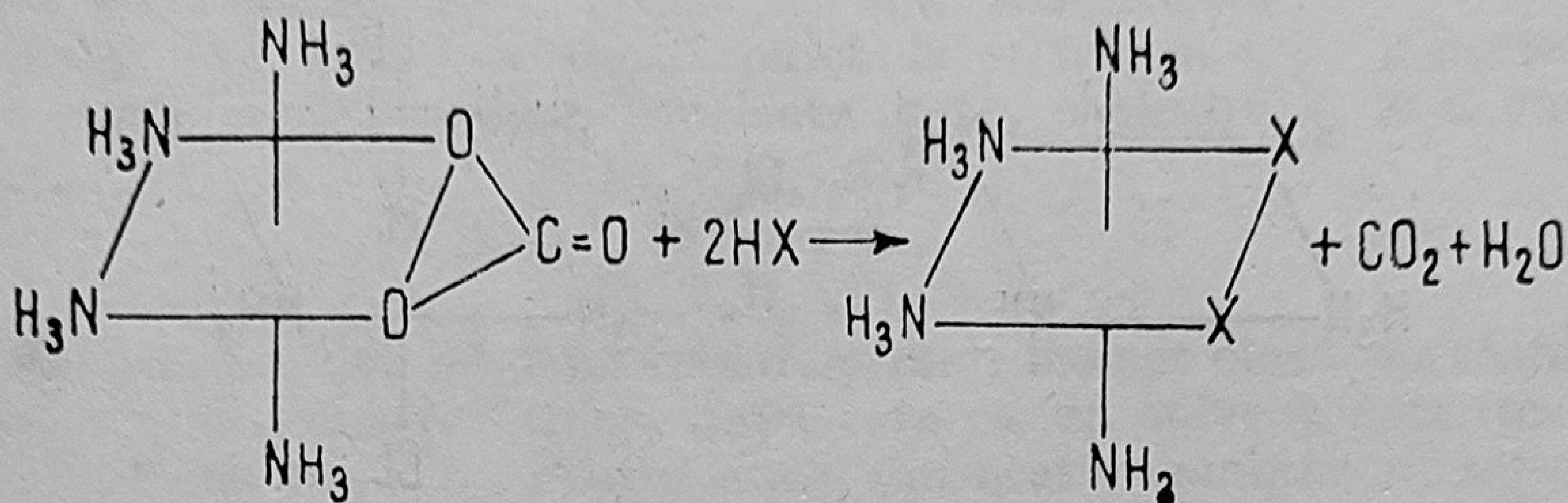
$$[Pt_2(R_3M)_2Cl_4]+2R_3M \rightarrow 2[Pt(R_3M)_2Cl_2]$$

îngheață echilibrul. Evaporarea soluției și îndepărtarea cantității foarte mici de izomer cis conduce la combinația trans în stare pură.

Deși, așa cum s-a menționat, nu există metode generale, de sinteză a combinațiilor complexe cu o configurație dată cis sau trans, se cunosc totuși cazuri în care reacții la care participă anumite combinații conduc la izomeri de o anumită configurație.

Astfel, de exemplu, principiul că liganzii bidentați ocupă poziții adiacente cis, a fost folosit în mare măsură atît la determinarea configurației combinațiilor complexe cît și la prepararea combinațiilor de configurație cunoscută. Pe baza acestui principiu pare posibil de a obține o combinație cu configurație cis, prin înlocuirea în condiții experimentale blînde a unui ligand bidentat, cu doi liganzi monodentați.

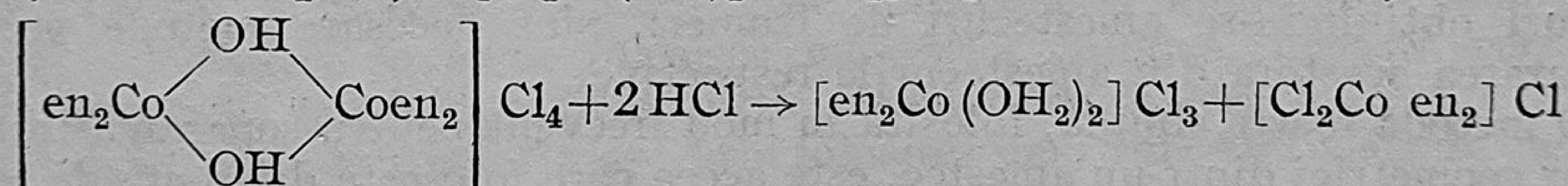
O astfel de reacție poate fi ilustrată prin exemplul de mai jos:



Presupunînd că în timpul desfășurării acestor reacții nu are loc nici o rearanjare, este de așteptat ca produsul reacției să fie modificația cis-diacido-tetramina corespunzătoare.

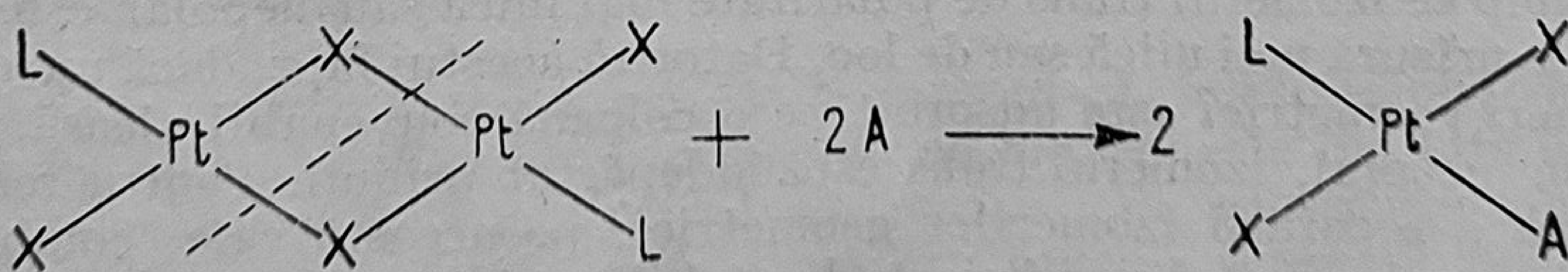
Datorită însă faptului că reacțiile de substituție ale unor combinații complexe hexacoordinate ca, de exemplu, ale combinațiilor de cobalt (III), pot fi însoțite de rearanjări, nu există în general nici o garanție, că produsul unei astfel de reacții va fi exclusiv izomerul cis.

O altă reacție care a fost mult folosită pentru obținerea combinațiilor complexe cu configurație cis, este aceea care folosește combinațiile binucleare cu două punți. Astfel, deoarece sub acțiunea acidului clorhidric combinațiile cu compoziția $[en_2Co(OH)_2Co\,en_2]\,X_4$ trec conform reacției:



în diacvo- și dicloro-tetraminele corespunzătoare, acestora li se poate atribui configurația cis.

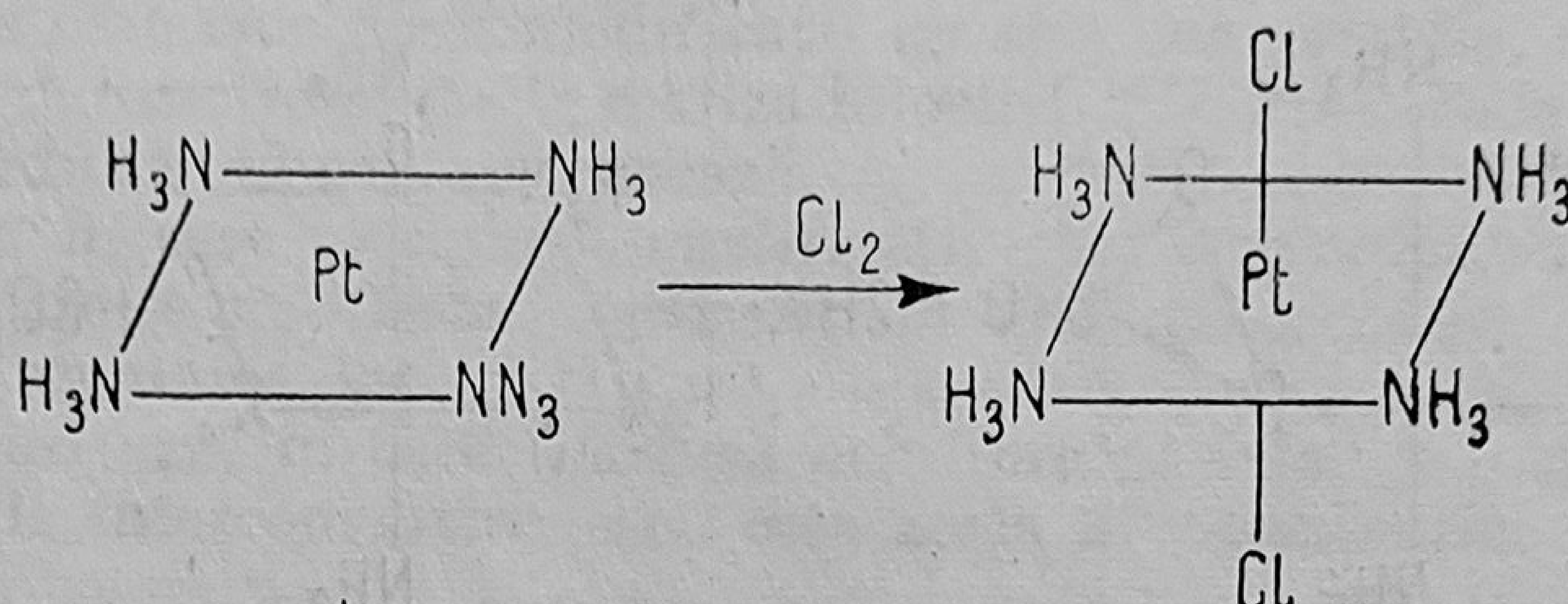
O reacție oarecum similară cu cea indicată mai sus, în sensul că folosește ca material de plecare o combinație binucleară, este aceea de scindare a combinației complexe de platin (II) cu punți halogen. O astfel de reacție conduce la combinații cu configurație trans.



($X=Cl$, Br, sau J; $L=C_2H_4$, amine, R_3P, $(RO)_3P$, R_3As, R_2 Se sau R_2Te) cînd X este Cl sau Br, echilibrul este deplasat spre combinația mononucleară. Produsul reacției este în mod invariabil combinația cu configurația trans,

afară de cazul în care L este o amină, cînd se obține un amestec al celor două modificații.

Pentru obținerea combinațiilor complexe hexacoordinate cu configurație trans nu există, în general, reacții specifice, cu toate acestea, o metodă generală pentru obținerea combinațiilor platinei tetravalente cu această configurație este aceea care se bazează pe oxidarea combinațiilor platinei bivalente. De exemplu:



Atribuirea configurației trans combinației $[Pt(NH_3) Cl_2] Cl_2$, astfel obținute este justificată de faptul că pe de o parte reacțiile combinațiilor complexe ale platinei au loc fără rearanjări intramoleculare, iar pe de altă parte de adiția în „trans" în aceste reacții de oxidare.

Un mare succes în sinteza combinațiilor complexe ale platinei bi- și tetravalente cu o anumită configurație s-a realizat prin folosirea efectului trans al liganzilor. Pe baza acestui efect de orientare a substituției în combinațiile complexe, a devenit posibilă obținerea unui număr mare, uneori numărul maxim de izomeri geometrici posibili, ai unei combinații date.

Deoarece, așa cum s-a menționat mai sus, sinteza combinațiilor complexe conduce numai ocazional la separarea unui singur izomer, în cele mai multe cazuri obținîndu-se amestecuri de izomeri, sînt necesare metode pentru separarea acestora din amestecurile respective.

O metodă foarte simplă, folosită în mod frecvent pentru separarea izomerilor geometrici dintr-un amestec, este aceea care folosește diferența de solubilitate a acestora.

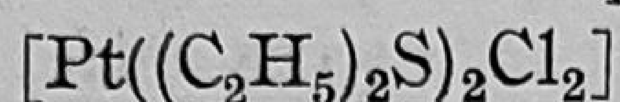
Altă metodă de separare a izomerilor geometrici cu aplicabilitate mult mai mare decît aceea bazată pe diferența de solubilitate este metoda cromatografică. Principiul pe care se bazează această metodă, este absorbția preferențială, a modificațiilor izomere, determinată de polaritatea lor diferită. Astfel, izomerul cis, de polaritate mai mare, este absorbit, în general, puternic în timp ce izomerul trans de polaritate mai mică sau nepolar este adsorbit într-o măsură mai mică sau de loc. Datorită acestui fapt, dacă un amestec de izomeri geometrici este adsorbit pe o coloană convenabil aleasă, și apoi eluat, în general, izomerul trans este îndepărtat primul. Pentru realizarea cu succes a separării izomerilor geometrici, pe această cale, combinațiile respective trebuie să fie suficient de stabile.

Această tehnică a fost folosită la separarea unui număr mare de izomeri geometrici. Folosind o rășină de tip cationit, King și Walters [9] separă izomerii cis și trans ai combinației $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$. Curba de eluție obți-

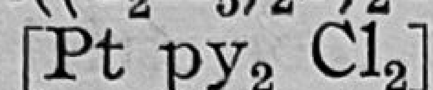
nută pentru acest amestec arată că izomerul trans este mult mai ușor îndepărtat din rășină decît izomerul cis, corespunzător.

Legg și Cooke [3] folosesc tehnica cromatografiei pe coloană pentru a separa cei trei izomeri geometrici ai combinației [Co(dien) (IDA)]$^+$. Ordinea eluției izomerilor este cea așteptată pe baza momentelor lor de dipol. Primul eluat a fost izomerul trans, cu momentul de dipol cel mai mic, după care urmează izomerul *s*-cis(simetric)și apoi izomerul *n*-cis (nesimetric), care ar avea distribuția de sarcină cea mai nesimetrică.

Kauffman [10] aplică aceeași tehnică la separarea unor amestecuri de izomeri geometrici ai platinei bivalente de tip neelectrolit, și anume:



$$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$$



$$[Pt\ py_2\ Cl_2]$$



$$[Pt((C_4H_9)_3P)_2Cl_2]$$

Folosind un solvent relativ nepolar, primul izomer eluat, în toate aceste separări, a fost izomerul trans, după care cu un solvent mult mai polar a fost eluat izomerul cis. Pentru unele din aceste combinații, separarea a fost nu numai calitativă, ci și cantitativă.

Folosind cromatografia în strat subțire, metodă care prezintă o serie de avantaje față de cromatografia pe coloană, Kauffman și Benson [11] separă aceleași amestecuri de izomeri.

d. ATRIBUIREA CONFIGURAȚIEI IZOMERILOR GEOMETRICI

Cercetările întreprinse în domeniul izomeriei geometrice în scopul atribuirii configurației acestor izomeri cunosc două etape distincte — în funcție de modul de tratare al acestei probleme. Prima etapă, care poate fi considerată „clasică", este caracterizată prin faptul că stabilirea configurației izomerilor se bazează pe considerarea numărului posibil de astfel de izomeri ca și pe folosirea metodelor chimice. Această perioadă este dominată, în special, de lucrările efectuate de Werner.

A doua etapă se caracterizează prin folosirea unei varietăți mari de metode fizice și fizico-chimice — analiza cu raze X, măsurători de momente de dipol, spectre de absorbție etc. — la atribuirea configurației izomerilor geometrici. Acestea sînt de altfel aspectele actuale în cercetarea izomeriei geometrice.

În cele ce urmează vor fi considerate pe rînd cele mai importante dintre aceste metode.

Metode chimice

Trebuie menționat de la început că folosirea metodelor chimice la atribuirea configurației izomerilor geometrici este limitată de faptul că pentru multe combinații complexe, reacțiile de substituție au loc cu modificări structurale, ceea ce face nesigură uneori interpretarea rezultatelor și micșorează foarte mult valoarea metodei.

Pentru combinațiile platinei însă, pentru care reacțiile de substituție au loc, în general, cu menținerea configurației, rezultatele obținute pe

această cale pot procura anumite informaţii referitor la stereochimia combinaţiilor respective.

În cele ce urmează vor fi prezentate pe scurt principiile celor mai importante metode chimice întrebuinţate pentru determinarea configuraţiei izomerilor geometrici cis-trans.

Cele mai importante reacţii chimice folosite în acest scop sînt cele care permit stabilirea unor relaţii între combinaţiile studiate şi alte combinaţii, a căror configuraţie este cunoscută.

Din acest punct de vedere, un rol deosebit revine combinaţiilor care conţin grupări ciclice bidentate ca şi combinaţiilor complexe polinucleare.

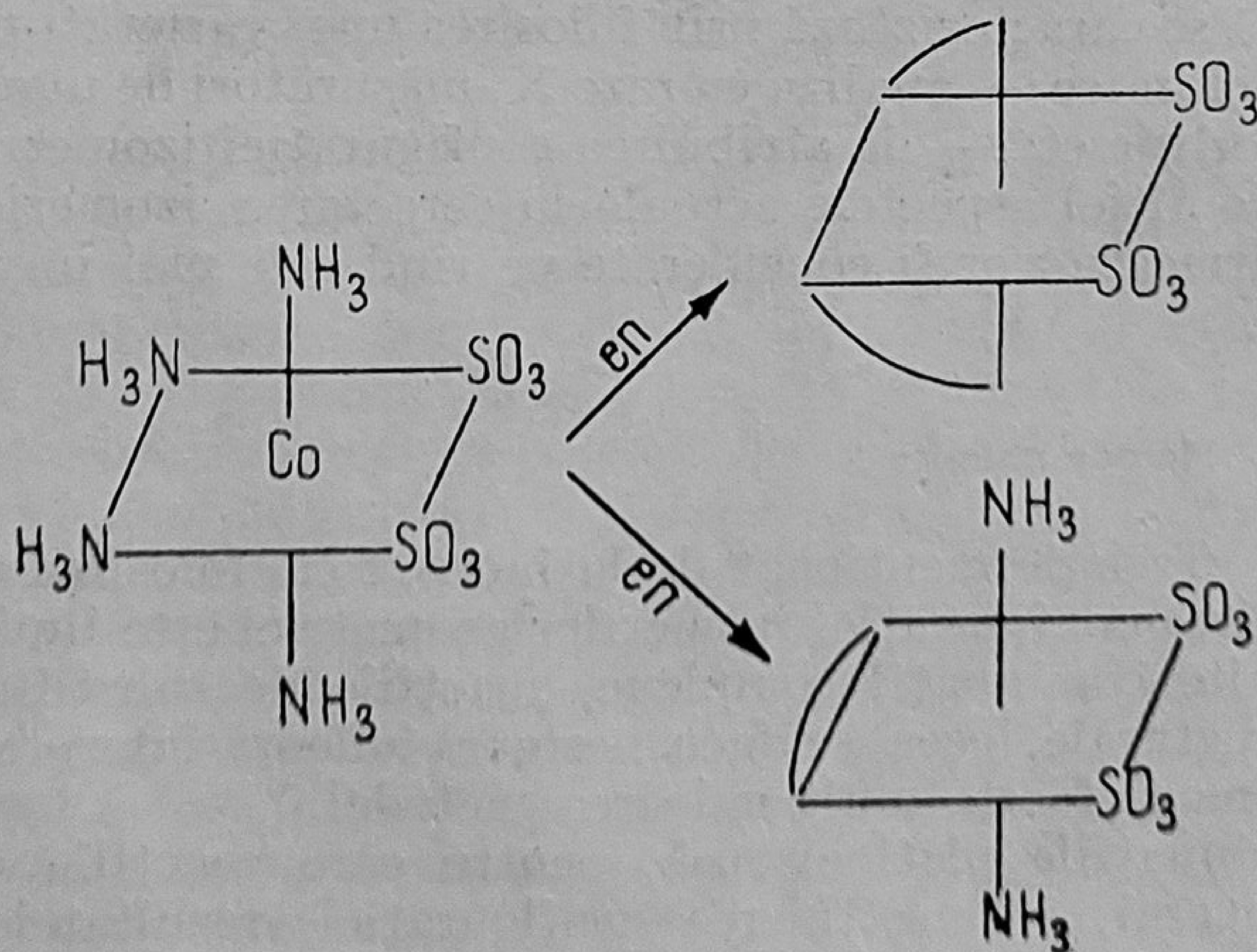
Werner şi Pfeiffer au folosit cu succes astfel de combinaţii, pentru determinarea configuraţiei izomerilor geometrici cu mult înainte de descoperirea fenomenului de activitate optică la combinaţiile complexe sau a altor metode folosite în acest scop.

Principiul că liganzii bidentaţi ocupă poziţii adiacente cis, a fost folosit nu numai la obţinerea unor combinaţii de configuraţie cunoscută, ci şi la stabilirea configuraţiei cis a unei combinaţii date. Folosită în acest sens, metoda este susceptibilă de aceiaşi rezervă în interpretarea rezultatelor ca şi în cazul discutat anterior.

În aceleaşi condiţii se poate folosi şi reacţia în care se urmăreşte înlocuirea a doi liganzi monodentaţi cu un ligand bidentat.

Astfel, de exemplu, combinaţiei $NH_4[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]$ pentru care există posibilitatea unei izomerii cis-trans, dar care se obţine numai într-o singură modificaţie, i-a fost atribuită configuraţia cis, datorită faptului că etilendiamina înlocuieşte mult mai uşor două din cele patru molecule de amoniac.

Dacă cei doi radicali sulfit ar fi situaţi în poziţie trans unul faţă de altul, cele patru molecule de amoniac ar fi echivalente şi prin urmare posibilitatea de înlocuire cu etilendiamină ar fi aceeaşi pentru toate. Dacă însă radicalii sulfit se găsesc în poziţii cis unul faţă de altul, introducerea etilendiaminei poate avea loc după una din schemele indicate mai jos.



Înlocuirea mai ușoară a două molecule de amoniac este favorizată de faptul că moleculele de amoniac situate în poziție trans față de radicalii sulfit sînt labilizate într-o măsură mai mare.

În cazul combinațiilor complexe, pentru care numărul izomerilor geometrici este mai mare decît doi este ușor de văzut că atribuirea configurației, prin metode chimice este și mai dificilă decît în cazul combinațiilor mai simple.

Întrebuințarea combinațiilor binucleare cu două punți pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici se bazează pe același principiu ca și în cazul amintit mai sus.

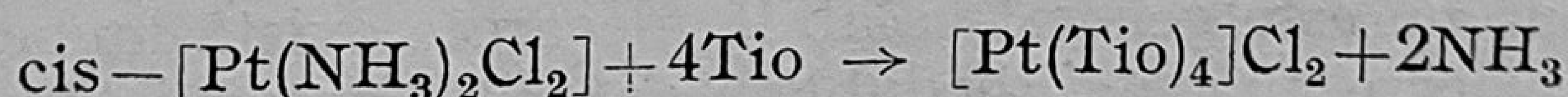
În afara combinațiilor complexe conținînd liganzi bidentați sau a combinațiilor polinucleare, la determinarea configurației izomerilor geometrici pot fi folosite, în general, orice combinații a căror configurație este bine determinată.

Astfel, de exemplu, datorită pe de o parte faptului că se poate stabili cu precizie configurația combinațiilor platinei bivalente de forma $[Pt\ A_2X_2]$, iar pe de altă parte că trecerea la combinațiile complexe ale platinei tetravalente se realizează de obicei fără modificarea configurației (prin adiția reversibilă a doi radicali acizi în poziție trans unul față de altul) este posibil de a determina în mod simplu, configurația unor combinații ale platinei tetravalente.

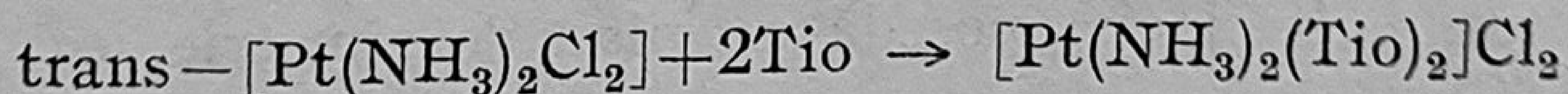
Produșii obținuți la reducerea blîndă a diacidotetraminelor izomere $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ sînt diferiți, în funcție de izomerul de la care se pleacă. Reducerea uneia din modificațiile acestei combinații conduce la $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, iar reducerea celei de-a doua la $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$. Pe baza celor indicate mai sus, se poate atribui primei diacitotetramine a platinei tetravalente configurația trans, iar celei de-a doua configurația cis.

Dintre metodele chimice folosite pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe cu număr de coordinație patru, trebuie menționată în primul rînd reacția lui Kurnakov și reacția cu tiosulfat aplicabile combinațiilor platinei bivalente de tipul diacidodiaminelor.

În reacția cu tiouree, cele două modificații dau după cum se știe produși diferiți, și anume:

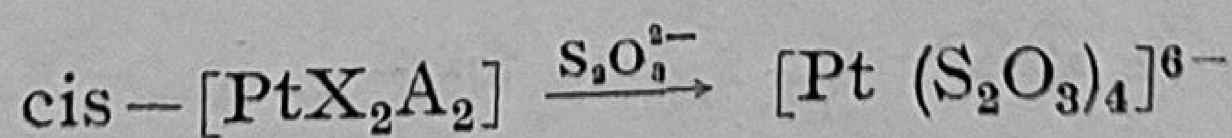


$$cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]+4Tio \rightarrow [Pt(Tio)_4]Cl_2+2NH_3$$

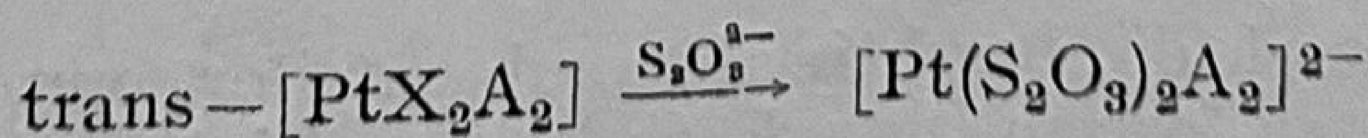


$$trans-[Pt(NH_3)_2Cl_2]+2Tio \rightarrow [Pt(NH_3)_2(Tio)_2]Cl_2$$

În reacție cu tiosulfat se obțin combinații analoge:



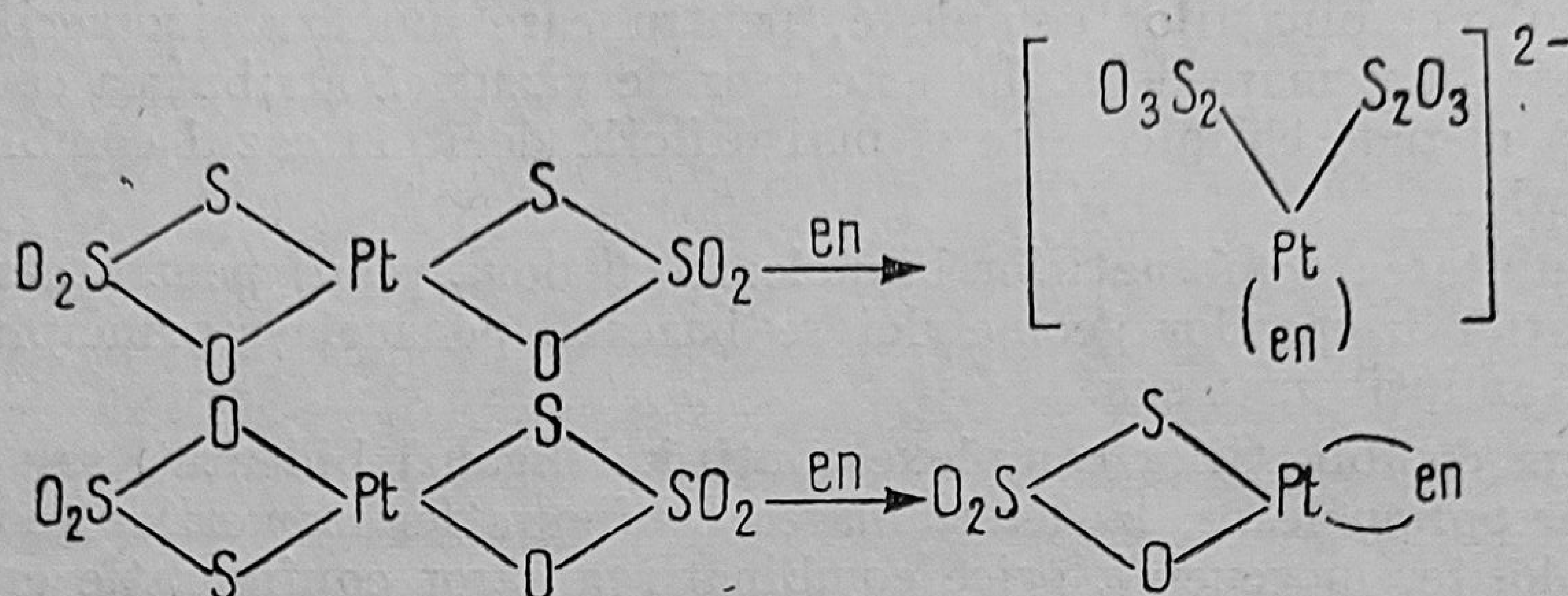
$$cis-[PtX_2A_2] \xrightarrow{S_2O_3^{2-}} [Pt\ (S_2O_3)_4]^{6-}$$



$$trans-[PtX_2A_2] \xrightarrow{S_2O_3^{2-}} [Pt(S_2O_3)_2A_2]^{2-}$$

Alt exemplu de folosire a reacțiilor chimice în atribuirea configurației izomerilor geometrici este acela care se referă la combinația cu compoziția

$[Pt(S_2O_3)_2]^{2-}$. Produsul reacției celor două modificații ale acestei combinații cu etilendiamină este diferit în funcție de izomerul de la care se pleacă. Astfel:



Metoda dedublării

În unele cazuri, atribuirea configurației izomerilor geometrici este posibilă datorită faptului că diferența în proprietățile de simetrie ale celor două modificații, face ca una să fie optic activă, iar alta inactivă.

Astfel rezolvarea în antipozi optici a combinațiilor complexe de tipurile $[M(AA)_2a_2]$, $[M(AA)_2ab]$ și $[M(AA)a_2b_2]$ este o dovadă sigură a configurației lor cis.

Această metodă a fost mult folosită de Werner în determinarea configurației izomerilor geometrici, și este încă folosită de o serie de cercetători. Dacă ligandul bidentat AA este el însuși optic activ, ambele modificații — cis și trans — ale combinației considerate vor prezenta activitate optică. În astfel de cazuri, atribuirea configurației se poate face pe baza curbelor de dispersie rotatorie. Izomerul cis prezintă o curbă de dispersie rotatorie anormală, în timp ce pentru izomerul trans aceasta amintește curba obținută pentru ligandul optic activ.

În toate cazurile, în care metoda dedublării în antipozi optici poate fi aplicată, se pot distinge în mod sigur configurațiile cis de cele trans. Totuși această metodă nu este general valabilă, deoarece există numeroase combinații complexe care nu pot fi dedublate datorită faptului că ambele modificații (atît trans cît și cis) posedă un plan de simetrie, ca, de exemplu $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

Spectre de absorbție — Spectre electronice

Spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe în domeniul vizibil și ultraviolet au fost mult studiate în scopul folosirii lor la atribuirea configurației izomerilor geometrici. Pe baza datelor astfel obținute, s-au stabilit o serie de reguli empirice care încearcă să coreleze modificările

observate în spectrele acestor combinații cu particularitățile lor structurale. După cum se va arăta în cele ce urmează aceste reguli au însă o aplicabilitate limitată.

Kuroya și Tsuchida corelează „a treia" bandă pe care combinațiile de forma $[Co\,A_4X_2]$ o prezintă în domeniul ultraviolet, cu poziția reciprocă trans a celor doi liganzi negativi în combinația considerată.

Datorită acestui fapt prezența sau absența celei de-a treia benzi în spectrul de absorbție al unei combinații complexe conținînd doi liganzi negativi a fost considerată ca un criteriu al configurației ei geometrice.

Basolo și Shimura stabilesc însă că a treia „bandă" de absorbție apare și în combinațiile cu configurație cis, dar în mod invariabil la o frecvență mai înaltă decît în izomerul trans corespunzător.

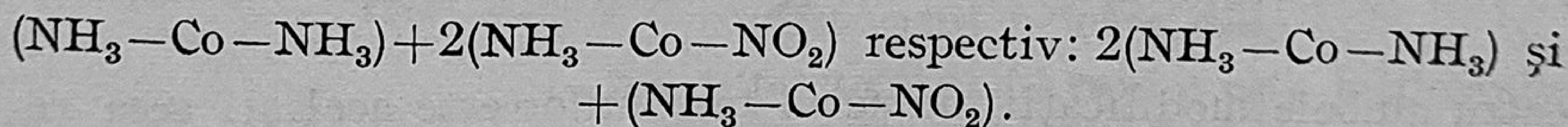
În felul acesta dacă cea de-a treia bandă nu reprezintă prin ea însăși o dovadă pentru configurația trans a unei combinații complexe cum s-a crezut inițial, poziția ei în cele două modificații ale unei combinații date prezintă diferențe consecvente, care pot fi folosite în atribuirea configurației.

O regulă asemănătoare se aplică și la combinațiile complexe ale platinei bivalente de tipul diacido-diaminelor. Pentru izomerul trans al acestor combinații banda de absorbție din domeniul ultraviolet este deplasată spre lungimi de undă mai mari în comparație cu izomerul cis corespunzător.

Astfel dacă sînt cunoscuți ambii izomeri, din pozițiile relative ale acestei benzi de absorbție, se poate face o atribuire destul de sigură a configurației lor.

Pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor de cobalt (III) și crom (III) de tipul nitroaminelor Sueda folosește absorbțiile lor relative în domeniul ultraviolet apropiat, adică în domeniul celei de „a doua" benzi de absorbție.

Considerînd că în această regiune, absorbția poate fi explicată printr-un efect aditiv al liganzilor situați în poziții trans, Sueda reprezintă absorbția unor combinații ca cis$-[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ și $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ prin următoarele sume de absorbție caracteristice:



$$(NH_3-Co-NH_3)+2(NH_3-Co-NO_2) \text{ respectiv: } 2(NH_3-Co-NH_3) \text{ și } +(NH_3-Co-NO_2).$$

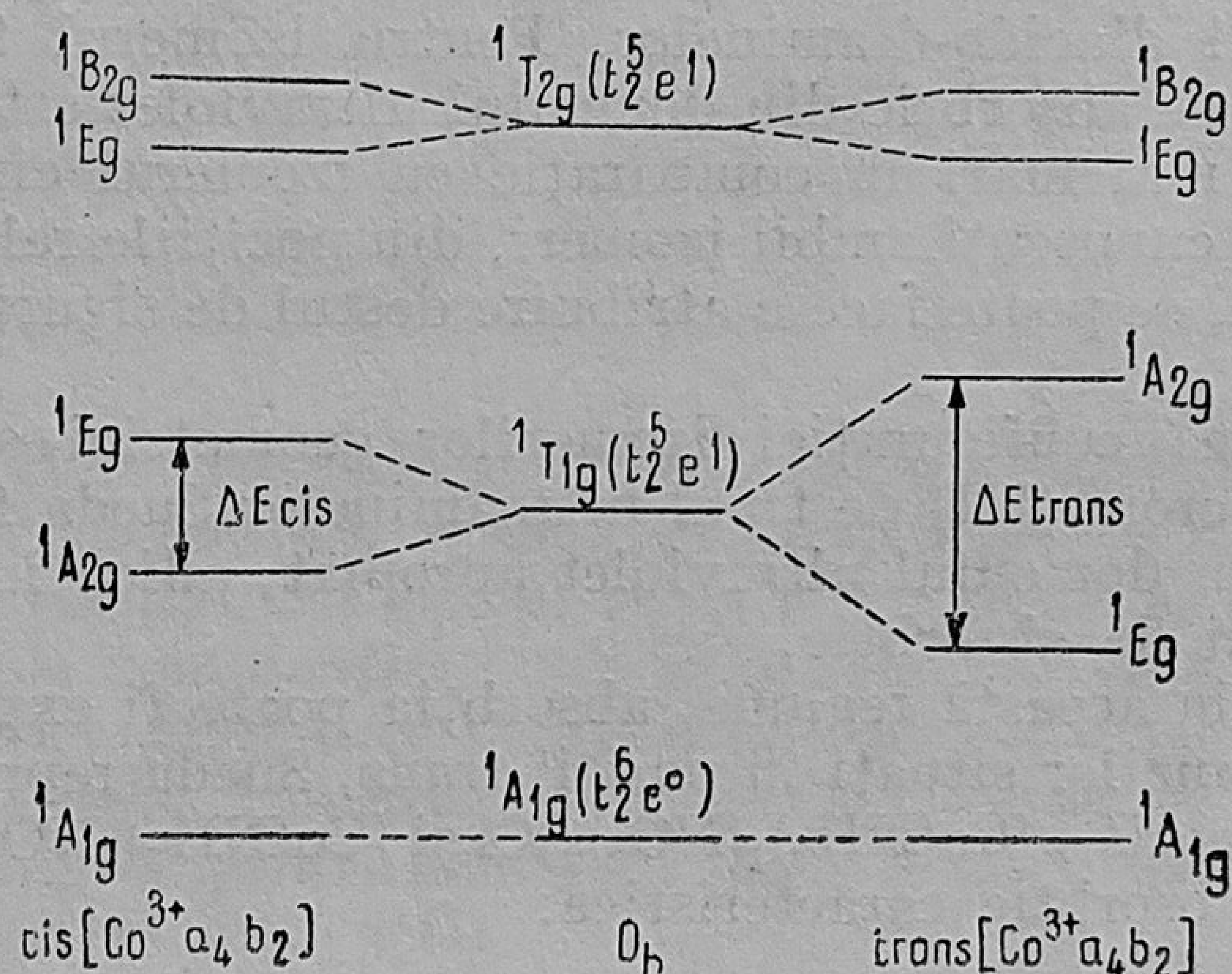
Ținînd seama de faptul că absorbția datorită coordonatei $(NH_3-Co-NH_3)$ este neglijabilă în comparație cu aceea a coordonatei $(NH_3-Co-NO_2)$ se ajunge la concluzia ca intensitatea absorbției dinitrotetraminei cis este dublă față de aceea a pentaminei respective. Modul în care această metodă poate fi aplicată la determinarea configurației izomerilor geometrici poate fi ilustrată prin următorul exemplu: intensitatea absorbției pentru combinația $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ este aproape de două ori mai mare decît aceea a combinației trans-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$, ceea ce poate fi interpretat în sensul unei configurații trans pentru prima combinație.

Sueda a folosit această metodă și pentru atribuirea configurației altor combinații de cobalt și crom.

Aplicarea teoriei cîmpului cristalin la studiul combinațiilor complexe a permis nu numai o interpretare riguroasă a spectrelor de absorbție ale acestor combinații, dar în același timp această tratare teoretică a permis prevederea unor diferențe în spectrele izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe hexacoordinate, diferențe care în unele cazuri pot fi folosite pentru atribuirea configurației geometrice a combinațiilor respective.

După cum se știe în domeniul lungimilor de undă mari, spectrul unei combinații complexe prezintă benzi de absorbție slabe atribuite tranzițiilor electronice între termenii ionului metalic. Pentru un ion central de configurație dată, sistemul de termeni depinde de simetria cîmpului liganzilor și de tăria acestui cîmp.

Într-o combinație complexă cu număr de coordinație șase se poate realiza una din următoarele trei simetrii: cubică, tetragonală și rombică. Cele două modificații cis și trans, ale unei combinații de forma generală Ma_4b_2, aparțin ambele simetrii tetragonale. Pentru o combinație complexă de cobalt, tip spin-jos de forma $[Co^{III}a_4b_2]$, sistemul de termeni energetici poate fi reprezentat prin schema de mai jos:



Pentru ambele modificații, numărul termenilor este același, ceea ce în seamnă că sînt posibile aceleași tranziții, deci același număr de benzi în spectrele lor de absorbție. Cu toate acestea diagrama indică totuși o posibilitate de a distinge între cei doi izomeri. Scindarea termenului $^1T_{2g}$ este așa de mică încît practic poate fi neglijată. Datorită diferenței de energie observată între stările $^1A_{2g}$ și ^1E_g pentru cele două configurații cis și trans, scindările termenului $^1T_{1g}$, anume ΔE cis și ΔE trans au valori diferite pentru cele două configurații, fiind legate prin relația: ΔE trans$=2\Delta\ E$ cis.

Acest lucru explică faptul că în timp ce în izomerul cis efectul scindării este, în general, o lărgire a benzii respective, în izomerul trans se pot observa adevărate scindări ale acesteia.

Mărimea scindărilor ΔE trans și ΔE cis depinde de poziția liganzilor „a" și „b" în seria spectrochimică. Pentru liganzi a și b apropiați în această

serie, scindările vor fi foarte mici, adică ΔE trans, ΔE *cis* $\simeq 0$, iar cîmpul poate fi considerat ca avînd simetrie octaedrică (O_h). Datorită faptului că în aceste condiții tranzițiile $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ se confundă, nu se vor observa diferențe apreciabile în spectrele celor doi izomeri.

Pentru combinațiile complexe în care cei doi liganzi *a* și *b* sînt mai depărtați în seria spectrochimică, diferențele observate în spectrele lor de absorbție pot fi folosite pentru atribuirea configurației. În spectrul izomerului cis se va observa o lărgire a benzii, datorită faptului că tranzițiile $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ dau maxime de absorbție destul de apropiate care practic se confundă. Pentru izomerul trans, ΔE, fiind de două ori mai mare decît pentru izomerul cis maximele benzilor de absorbție, atribuite tranzițiilor $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ nu se mai confundă.

Astfel, de exemplu, pentru combinațiile complexe cis și trans-$[Co\ en_2Cl_2]Cl$, liganzii *a* și *b* — Cl și N — fiind destul de depărtați în seria spectrochimică, scindarea ΔE trans devine suficient de mare pentru a genera benzi aproape distincte, pentru modificația trans:

cis — $[Co\ en_2Cl_2]^+$ $18{,}9 \cdot 10^3\ cm^{-1}$
trans — $[Co\ en_2Cl_2]^+$ $16{,}2 \cdot 10^3\ cm^{-1}$ $22{,}10^3\ cm^{-1}$

Spectrele de absorbție în domeniul vizibil pot fi folosite și la atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor de forma $[Ma_3b_3]$. Această posibilitate se bazează pe faptul că izomerul 1, 2, 3 are simetrie cubică, pentru care sînt posibile două tranziții în timp ce izomerul 1, 2, 6 are o simetrie rombică pentru care pot fi anticipate șase tranziții. Fără îndoială că nu toate scindările prevăzute pentru acest ultim caz vor fi suficient de mari pentru a permite apariția de benzi distincte.

Studiile efectuate de Shimura arată o altă posibilitate de a distinge între izomerii geometrici ai unei combinații complexe prin compararea spectrelor lor de absorbție, anume pe baza regulii după care pentru primele benzi de absorbție ale izomerilor cis și trans ai combinațiilor de tipul Coa_4b_2:

ν_{max} (cis) — ν_{max} (trans) <0 pentru cazul în care *a* este la stînga lui *b* în seria spectrochimică
$=0$ pentru cazul în care $a=b$
>0 pentru cazul în care *a* este la dreapta lui *b* în seria spectrochimică.

Diferența observată în intensitățile benzilor de absorbție ale izomerilor geometrici ai unei combinații date — anume o intensitate mai mare în cazul modificației cis — a permis de asemenea stabilirea unor corelații între această caracteristică a benzilor și configurația izomerilor respectivi.

Metodele indicate mai sus au fost folosite pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai unei serii de combinații complexe de crom, cobalt, rodiu, iridiu și ruteniu.

Astfel, Basolo și colaboratorii [12] arată că pentru combinațiile de cobalt cu liganzi neutri sau negativi, diferența în spectrele izomerilor cis și trans constă fie într-o deplasare a maximului de absorbție, fie într-o modificare a coeficientului de extincție, fie în ambele. În general, s-a observat că maxi-

mul de absorbție al izomerilor cis este situat la lungimi de undă mai mici și are un coeficient de extincție mai mare decît acela al izomerilor trans corespunzători.

Chan și Poon [13] folosesc aceleași metode în scopul atribuirii configurației geometrice combinațiilor de tipul $[Co\,en_2H_2O\,F]^{2+}$, preparate de ei. Pentru aceasta, ei compară poziția și coeficientul de extincție corespunzător maximului benzii de absorbție din domeniul lungimilor de undă mari ale acestor combinații, cu acelea ale cloro- și bromoderivaților analogi, a căror configurație a fost stabilită prin rezolvarea izomerilor cis. Datele obținute sînt prezentate în tabela de mai jos:

Tabela 11

Parametrii spectrali ai combinațiilor de forma $[Co\,en_2\,H_2O\,X]^{2+}$

		$\nu_{max}(m\mu)$	$\varepsilon_{max}(l \cdot mol^{-1}cm^{-1})$
$[Co\,en_2\,H_2O\,F]^{2+}$	cis	500	85,0
	trans	570	27,5
$[Co\,en_2\,H_2O\,Cl]^{2+}$	cis	520	88,4
	trans	590	30,9
$[Co\,en_2\,H_2O\,Br]^{2+}$	cis	530	90,9
	trans	610	33,8

Din aceste date reiese că pentru perechile de izomeri considerate $\lambda\ max$ pentru izomerul trans este cu 70 $m\mu$ mai mare decît pentru izomerul cis corespunzător în timp ce coeficientul de extincție molar este cu aproximație 57 $l \cdot mol^{-1}\ cm^{-1}$ mai mic.

Ordinea în care variază $\lambda\ max$ în seria de combinații considerate, și anume $F<Cl<Br$, pare să reflecte variația în tăria cîmpului liganzilor. Coeficienții de extincție corespunzători variază în aceeași ordine.

Spectre de vibrație

O altă metodă care s-a dovedit a constituit un mijloc eficace pentru diferențierea izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe cu număr de coordinație șase și patru este spectroscopia IR.

În ultimii ani a apărut un număr considerabil de lucrări, consacrate studiului spectrelor IR ale izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe. Aceste lucrări au urmărit stabilirea unor relații între modificările observate în aceste spectre și particularitățile structurale ale combinațiilor respective. Astfel de corelații au fost stabilite pentru diferite tipuri de combinații complexe care prezintă izomerie geometrică.

Primele studii referitoare la izomeria geometrică a combinațiilor complexe care folosesc spectrele de vibrație ale acestora sînt acelea efectuate asupra izomerilor cis și trans ai combinațiilor conținînd liganzi mono- și bidentați.

Studiind spectrele de vibrație ale combinațiilor cis și trans $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$, Faust și Quagliano [14] observă un număr suplimentar de benzi în spectrul izomerului cis.

Complexitatea mai mare a spectrului izomerului cis a fost atribuită simetriei mai joase a acestuia, fără să se încerce vreo interpretare a acestei diferențe.

Lucrări ulterioare, efectuate de diferiți cercetători asupra izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe de cobalt de același tip general au stabilit că diferența între spectrele IR ale acestor izomeri constă în scindarea unor benzi în spectrul izomerului cis față de cel al izomerului trans.

Una dintre primele explicații teoretice ale deosebirilor observate în spectrele de vibrație a celor doi izomeri geometrici au fost date de I. G. Murgulescu și colaboratori [15].

În acest scop, autorii folosesc izomerii cis și trans ai combinației $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$. În comparație cu combinațiile de cobalt menționate mai sus, aceasta reprezintă un sistem pentru care atribuirea benzilor la diferite moduri de vibrație se poate face relativ mai ușor.

Cu ajutorul teoriei grupurilor, autorii clasifică modurile de vibrație ale ionului $C_2O_4^{2-}$, după simetriile celor doi izomeri. Apariția unui număr mai mare de benzi în spectrul izomerului cis a fost atribuită faptului că pentru simetria cis, cele mai multe vibrații sînt active în IR, în timp ce pentru simetria trans există mai puține clase de vibrație active.

În același mod a fost explicată diferența observată în spectrele de vibrație ale izomerilor cis și trans ai altor combinații complexe.

Plecînd de la observația că în spectrul izomerului cis, nu apar de fapt benzi suplimentare, ci benzi scindate (dedublate) V. Sahini și Z. Simon [16] indică o metodă de corelare între anumite vibrații ale ionului complex și cele ale ligandului liber. În felul acesta se pot prevedea unele scindări la trecerea de la combinația cu simetrie trans la cea cu simetrie cis.

Procedeul folosit se bazează pe ipoteza că modurile normale de vibrație ale liganzilor liberi sînt puțin perturbate în urma coordinării. Printr-un simplu calcul perturbațional, rezultă că aceste vibrații vor fi deplasate și dedublate:

$\nu_i^{\pm}$ ligand coordinat $= \nu_i$ ligand liber $+ \delta\nu_i \pm \Delta\nu_i$. Termenul $\delta\nu$ indică deplasarea frecvenței de vibrație, iar $\Delta\nu$, scindarea frecvenței, distanța dintre frecvențele scindate fiind $2\Delta\nu$.

Astfel, fiecărui mod de vibrație (*i*) al ligandului liber, îi pot corespunde două moduri de vibrație ale ionului complex. Dacă în izomerul trans, unul dintre acestea este inactiv în IR, banda corespunzătoare modului (*i*) de vibrație va prezenta dedublare în spectrul izomerului cis.

Această metodă a fost aplicată la studiul izomeriei cis-trans a combinațiilor $[Cr(C_2O_4)_2(OH_2)_2]^+$, $[Cr(C_2O_4)_2\,H_2O\,OH]^{2-}$ ca și a combinației $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ [17].

În ultimul timp, cercetarea izomeriei cis-trans cu ajutorul spectrelor de vibrație a fost orientată în sensul aprecierii intensității benzilor [18].

O altă clasă de combinații complexe ale căror spectre IR au fost intens studiate în scopul folosirii lor la atribuirea configurației izomerilor geometrici, sînt acelea care conțin ligandul bidentat etilendiamina de tipul general $[MX_2en_2]^+$.

Studiile efectuate de diferiți cercetători, asupra spectrelor IR ale combinațiilor complexe de acest tip au stabilit ca indicate pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici următoarele trei regiuni de absorbție: 1560–1600; 1100–1160 și 870–900 cm^{-1}.

Studiind spectrele IR ale unor combinații complexe cis și trans de forma [Co en_2X_2], Merritt și Wiberley [19] stabilesc unele diferențe în spectrele celor două modificații în regiunea ~ 1600 cm^{-1}.

Morris și Busch [20] atribuie banda de la 1600 cm^{-1} deformării grupării NH_2 și consideră că scindarea acestei benzi în spectrul izomerului cis al combinațiilor [Co $en_2(NO_2)_2$]X și [Co en_2Cl_2] Cl este o dovadă a configurației lor cis. Cu toate acestea, regiunea indicată de autorii menționați este considerată nesigură, criteriul stabilit pentru diferențierea izomerilor cis-trans, fiind uneori inversat.

Chamberlain și Bailar [21] indică drept criteriu pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor de forma $[Co\ en_2X_2]^+$, regiunea 1120—1150 cm^{-1}, unde absorbția este atribuită vibrațiilor de valență N—H. În spectrul izomerului cis apar în această regiune două benzi de absorbție, în timp ce în spectrul izomerului trans apare o singură bandă. Cu toate acestea, în cazurile în care combinația complexă conține oxianioni coordinați sau ionici, criteriul indicat mai sus nu poate fi folosit. Pe lîngă aceasta s-a constatat că structura benzilor depinde de natura anionului.

Baldwin (22) arată că modificările cele mai indicate pentru a fi folosite la atribuirea configurației cis-trans, apar în regiunea 870—900 cm^{-1}, în care absorbția este atribuită modului de vibrație „rocking" al grupării CH_2.

În spectrul izomerului cis apar în această regiune două benzi de absorbție, în timp ce în spectrul izomerului trans apare o singură bandă.

Studiile efectuate asupra unui număr mare de combinații complexe de acest tip conduc la concluzia că absorbția în această regiune constituie un criteriu foarte indicat pentru a distinge izomerii cis și trans ai acestor combinații. Deoarece în spectrele combinațiilor de forma [M en_3] sînt observate în această regiune tot două benzi, pare probabil că scindarea este determinată de poziția relativă a celor două cicluri chelate.

Folosind criteriul indicat de Baldwin, Broomhead și Kone (23) atribuie configurația geometrică unei serii de combinații complexe de ruteniu (III) de forma generală [Ru en_2X_2]Y, ca și celor două modificații ale combinației [Rh en_2Cl_2]NO_3. Rezultatele obținute sînt reprezentate în tabela de mai jos:

Tabela 12

Frecvențele de vibrație „rocking" ale grupării CH_2 pentru combinațiile [M en_2 X_2]Y (M=Ru(III), Rh(III))

Combinația	Frecvența (cm^{-1})	
cis-[Ru en_2Cl_2]Cl·H_2O	886 m	867 m
(+) cis-[Ru en_2Cl_2]J	882 m	869 m
cis-[Ru en_2Br_2]Br·H_2O	881 m	864 m
cis-[Ru en_2 Br_2]ClO_4	880 m	870 m
cis-[Ru en_2J Cl]J·H_2O	886 s	874 s
cis-[Ru en_2H_2OCl]$(ClO_4)_2$	886 m	850 s
cis-[Rh en_2Cl_2]NO_3	890 m	876 m
trans- [Rh en_2Cl_2]NO_3	892 m	

Prezența a două benzi de absorbție în această regiune indică o configurație cis, o singură bandă fiind atribuită configurației trans.

Chan și Poon (13) folosesc de asemenea absorbția în această regiune pentru a confirma structurile atribuite combinațiilor complexe cis și trans $[Co\ en_2H_2O\ F]^+$ preparate și studiate de ei. În tabela de mai jos sînt trecute frecvențele acestor benzi de absorbție pentru combinațiile studiate alături de valorile corespunzătoare pentru izomerii derivatului hidroxo, cloro, — de configurație cunoscută, pentru comparare.

Tabela 13

Frecvențele de vibrație „rocking" CH_2 pentru combinațiile $[Co\ en_2A\ X]Y$

Compus	Frecvența (cm^{-1})
cis-$[Co\ en_2H_2O\ F]Cl_2$	894, 874
cis-$[Co\ en_2H_2O\ F]Br_2$	891, 874
trans-$[Co\ en_2OH\ F]NO_3$	897
cis-$[Co\ en_2OH\ Cl]Cl$	892, 874
trans-$[Co\ en_2OH\ Cl]Cl$	893

Broomhead și colaboratorii indică o altă posibilitate pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor de tipul general $[M\ en_2X_2]$, și anume absorbția în domeniul IR îndepărtat. Pentru izomerii cis (simetrie C_2) se prevăd două vibrații de valență metal-halogen active în IR, în timp ce pentru izomerul trans (de simetrie D_{2h}) se prevede numai una. Cercetările efectuate au confirmat acest lucru.

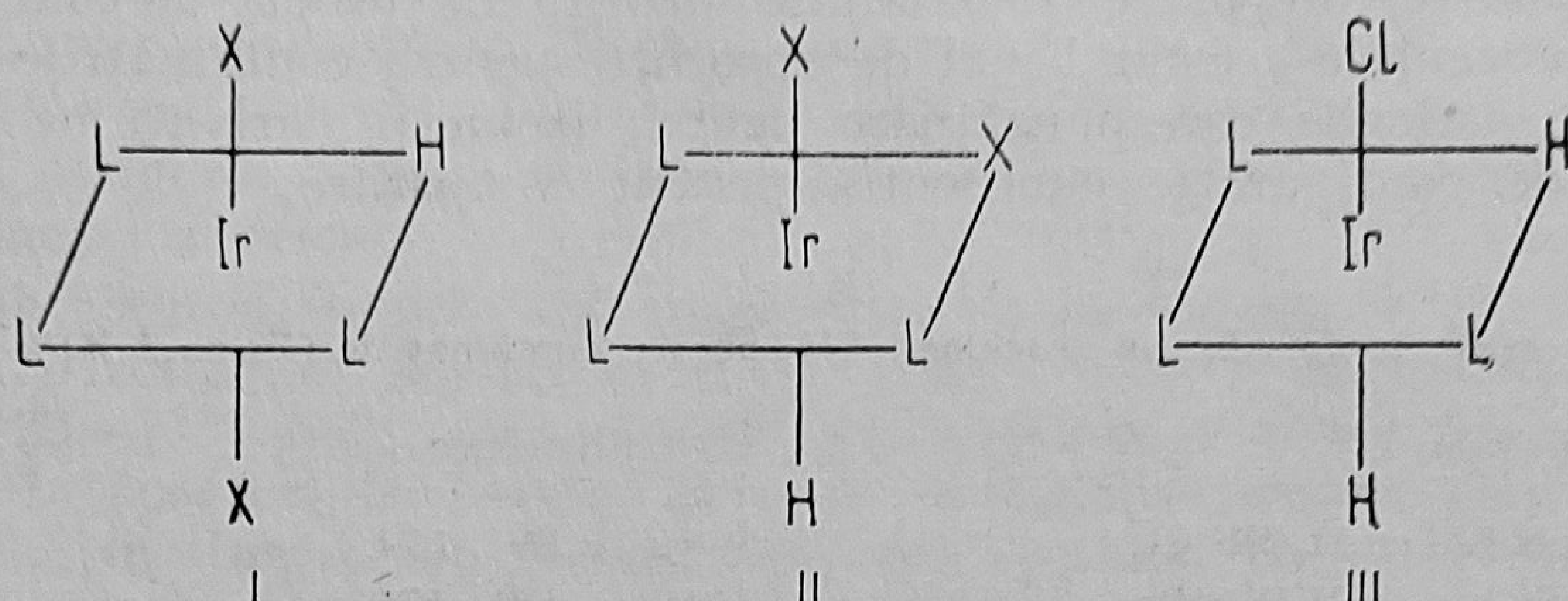
Un alt mod de a folosi datele spectrale IR pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici se bazează pe aprecierea variației observate în frecvența de valență metal-ligand, în funcție de natura ligandului situat în trans față de acesta. (Aceste modificări sînt în același timp o măsură a efectului trans al liganzilor respectivi.)

Interacțiile între liganzi pot determina, în general, variații în tăria legăturilor metal-ligand și implicit variații în frecvențele modurilor de vibrație respective.

Studiind combinațiile complexe de tipul $[IrH_xY_{3-x}L_3]$ (x=1, 2, 3). Y=halogen; L = fosfină sau arsină terțiară) Chatt și colaboratorii (24) folosesc pentru atribuirea configurației stereoizomerilor obținuți, modificările observate în anumite frecvențe ale vibrațiilor de valență metal-ligand. În combinațiile complexe ale iridiului, care conțin hidrogenul ca ligand, absorbția datorită vibrației de valență Ir-H apare sub formă de benzi puternice sau foarte puternice la circa 2000 cm^{-1}.

Dacă se compară frecvențele vibrațiilor de valență Ir-H, pentru cele două modificații ale combinațiilor $[IrHX_2L_3]$ cu configurații corespunzătoare structurilor I și II se constată că pentru combinațiile cu structura I, această frecvență apare în domeniul 2000—2100 cm^{-1}, în timp ce pentru combinațiile cu structura II absorbția respectivă apare între 2195 și 2220 cm^{-1}. Diferența observată în poziția benzii de absorbție considerate pentru cele

două modificaţii (I şi II) se explică în modul următor. În combinaţia în care hidrogenul se găseşte în trans faţă de halogeni, — care au un efect trans mic, — legătura Ir-H este mai puternică decît în combinaţia în care acest ligand se găseşte în trans faţă de liganzi cu acţiune trans puternică,



cum sînt fosfinele sau arsinele. Această diferenţă în tăria legăturii Ir-H în cele două combinaţii izomere se reflectă de asemenea în reactivitatea hidrogenului faţă de acizi. Astfel prin tratare cu acizi, combinaţia conţinînd hidrogen în poziţie trans faţă de fosfină sau arsină, dezvoltă uşor hidrogen, în timp ce hidrogenul situat în trans faţă de halogen este stabil faţă de acizii diluaţi.

În spectrul combinaţiei cu configuraţia reprezentată prin structura III apar în această regiune două benzi, şi anume la circa 2030 şi 2170 cm^{-1}, pe care autorii le atribuie prima vibraţiei Ir-H pentru hidrogenul situat în trans faţă de fosfor, iar a doua hidrogenului trans faţă de clor.

O altă categorie de combinaţii complexe pentru care configuraţia izomerilor geometrici a putut fi stabilită pe baza spectrelor lor IR, sînt acelea care conţin liganzi polidentaţi.

În scopul atribuirii configuraţiei celor trei modificaţii ale combinaţiei cu compoziţia [Co trien Cl_2]X, Bukinghann şi Jones (25) studiază spectrele IR ale acestor combinaţii, iar House şi Garner (26) studiază în acelaşi scop spectrele IR ale combinaţiilor [Cr trien X_2]Y.

Rezultatele obţinute au condus la concluzia că există mai multe domenii de absorbţie care pot fi folosite pentru diferenţierea izomerilor acestor combinaţii.

Astfel, în regiunea 1560—1600 cm^{-1}, în care absorbţia este atribuită modului de deformare NH_2, combinaţiile cis-α prezintă o singură bandă intensă, scindată, combinaţiile cis-β, două benzi din care una e scindată, iar combinaţia trans- [Co trien Cl_2] ClO_4 — singura combinaţie trans studiată prezintă o singură bandă de absorbţie intensă şi îngustă.

Deoarece combinaţiile de crom studiate prezintă în această regiune o singură bandă de absorbţie scindată, li s-a atribuit, prin analogie, o configuraţie cis-α.

O altă regiune folosită în acest scop este 3000—3300 cm^{-1} în care absorbţia este atribuită vibraţiei de valenţă N-H. În spectrul combinaţiilor cis-α, apar în această regiune trei benzi de absorbţie, în spectrul combinaţiilor

cis-β, mult mai complicat, apar cinci sau în unele cazuri șase benzi puternice, din care unele pot fi scindate, iar în spectrul combinației trans apar patru benzi de absorbție.

Această comportare spectrală, respectiv scindarea suplimentară a benzilor atribuite vibrațiilor de valență NH_2(și NH) observată în spectrele combinațiilor cis-β și trans poate fi explicată prin faptul că în combinațiile din seria cis-α, toți atomii de azot coordinați au un aranjament tetraedric lipsit de deformare, în timp ce în combinațiile din seria cis-β un atom de azot secundar este deformat de la configurația lui normală la o configurație intermediară plan-tetraedrică, iar în combinațiile cu configurație trans, ambii atomi de azot centrali sînt deformați în acest mod.

Datorită acestui fapt este de așteptat ca în combinațiile cu configurație trans ambele moduri de vibrație de valență N-H secundare, iar în combinațiile cu configurație cis-β, unul din aceste moduri de vibrație să apară la frecvențe diferite, față de acelea ale grupării NH_2 terminale nedeformate.

O altă regiune de absorbție folosită pentru atribuirea configurației acestor izomeri este $860-940\ cm^{-1}$, care corespunde modului de vibrație „rocking" al grupării CH_2. În această regiune, combinațiile de cobalt din seria cis-α prezintă două benzi de absorbție cele din seria cis-β patru, iar modificația trans patru sau cinci benzi.

Spectrele combinațiilor de crom analoge indică de asemenea o configurație cis-α.

În același mod s-a atribuit o configurație cis-α și combinațiilor [Rh trien Cl_2] Cl și [Rutrien Cl_2] Cl.

Pentru diferențierea celor doi izomeri geometrici ai combinației [Co tetren Cl]$^{2+}$, care conțin ligandul pentadentat, tatraetilenpentamina, House și Garner (7) folosesc și spectrele lor IR.

În regiunea atribuită modului de deformare NH_2 ($1\,550-1\,600\ cm^{-1}$), spectrele de absorbție ale combinațiilor α și β — [Co tetren Cl]$^{2+}$ prezintă benzi foarte asemănătoare cu acelea ale modificațiilor α și β [Co trien Cl_2]Cl, în aceeași regiune. După cum se știe pentru ultimele două combinații, modificarea în configurația aminei constă în trecerea de la o configurație nedeformată (izomerul α) la o configurație care conține un atom de azot secundar deformat (izomerul β). Această modificare determină o scindare a benzii atribuite vibrației de deformare NH_2 de circa $30\ cm^{-1}$. O scindare asemănătoare de circa $30\ cm^{-1}$ observată pentru modificațiile combinației [Co tetren Cl] $ZnCl_4$ conduce la ideea unei modificări asemănătoare de configurație și confirmă astfel structurile atribuite celor doi izomeri ai acestei combinații.

Spectre de rezonanță magnetică nucleară

O tehnică care în ultima vreme s-a dovedit foarte folositoare în atribuirea configurației unor izomeri geometrici este spectroscopia de r.m.n. Importanța potențială a acestei metode rezultă din faptul că în unele

cazuri — în care spectrele electronice şi de vibraţie nu pot procura informaţiile stereochimice necesare — r.m.n. reprezintă singura tehnică, care poate fi folosită pentru rezolvarea unor astfel de probleme.

Pentru a putea aprecia posibilităţile metodei în rezolvarea unor astfel de probleme structurale, în cele ce urmează vor fi prezentate în mod schematic principiile fundamentale ale acesteia.

Proprietatea fundamentală a particulelor nucleare, importantă pentru spectroscopia de r.m.n. este spinul acestora — atît protonii cît neutronii au un număr cuantic de spin egal cu 1/2. Dacă spinii tuturor particulelor sînt împerecheaţi, numărul cuantic de spin nuclear I va fi zero, în consecinţă un astfel de nucleu nu are moment magnetic.

Dacă nucleul conţine un număr impar de nucleoni (protoni sau neutroni) el posedă un moment magnetic nuclear.

Nucleele în mod frecvent întrebuinţate pentru măsurători de r.m.n. sînt ^{1}H, ^{19}F şi ^{31}P, care au numărul cuantic de spin nuclear 1/2.

Dintre parametrii care se obţin în spectroscopia de r.m.n., deplasarea chimică şi constanta de cuplare prezintă importanţă, în rezolvarea unor probleme structurale de genul celor discutate în acest capitol.

Dacă o substanţă chimică este introdusă într-un cîmp magnetic puternic, cîmpul efectiv (care acţionează asupra unui nucleu), H_N este diferit de cîmpul aplicat, H_0, şi anume:

$$H_N = H_0\ (1-\sigma)$$

unde σ este o măsură a ecranării nucleului de către electroni. Datorită acestui efect de ecranare energia de rezonanţă depinde de înconjurarea electronică a nucleului care absoarbe.

Valoarea acestei constante, de ecranare, cunoscută sub denumirea de deplasare chimică depinde de o serie de factori, care reflectă unele particularităţi ale grupărilor legate de atomul care conţine nucleul considerat, şi anume de densitatea şi distribuţia spaţială a electronilor.

Datorită acestui fapt, dacă atomii care produc absorbţia de rezonanţă, se găsesc în înconjurări chimice diferite, în spectrul de r.m.n. apar deplasări chimice ale liniilor, ceea ce permite stabilirea cu foarte mare precizie a vecinătăţii atomilor respectivi.

Cu alte cuvinte, în spectrul de r.m.n. al unei substanţe vor apărea atîtea semnale dinstincte cîte tipuri diferite de atomi din punct de vedere al vecinătăţii lor există în molecula respectivă. Din intensităţile relative ale acestor benzi se poate aprecia numărul atomilor din fiecare fel.

În felul acesta, deplasarea chimică — care este o măsură a densităţii electronice în jurul nucleului — poate procura în unele cazuri o serie de informaţii folositoare referitoare la efectele inductive ale grupărilor legate de atomul considerat.

Spectrul de r.m.n. al unei substanţe poate fi afectat de interacţia între momentele magnetice nucleare. O astfel de interacţie este aceea transmisă prin legăturile chimice.

Această cuplare rezultă dintr-o polarizare slabă a spinilor electronilor unei legături chimice, de către momentul magnetic al unui nucleu, ceea ce determină un cîmp magnetic slab la alt nucleu, legat de aceasta.

Cîmpul magnetic produs la un nucleu dat depinde de orientarea sau orientările nucleelor care-l produc, astfel încît acest nucleu poate suferi o varietate de asemenea interacţii, care reflectă unele din proprietăţile atomilor de care este legat. Fiind transmisă prin intermediul legăturilor chimice această cuplare este independentă de orientarea moleculei în cîmpul magnetic. Rezultatul acestei interacţii este apariţia în spectrul de r.m.n. a „multipleţilor de spin". Separarea între liniile multipletului este o măsură a tăriei acestei cuplări şi este cunoscută ca constanta de cuplare, spin-spin, J. Mărimea acestei constante este independentă de cîmp, dar depinde într-o măsură considerabilă de dispoziţia spaţială a legăturilor care unesc nucleele.

O primă categorie de combinaţii complexe a căror configuraţie a putut fi atribuită, cu ajutorul acestei metode, cuprinde combinaţiile, în care ionul metalic central coordinează trei liganzi bidentaţi nesimetrici identici. După cum se ştie astfel de combinaţii pot exista în două modificaţii, izomeri geometrici, şi anume: modificaţia cis, în care grupurile de acelaşi fel sînt în poziţile 1,2,3 şi modificaţia trans, în care aceste grupări sînt în poziţiile 1,2,6.

Posibilitatea de a distinge pe această cale între cele două configuraţii se bazează pe faptul că în izomerul trans ciclurile chelate sînt distincte din punct de vedere al simetriei, în timp ce în izomerul cis cele trei cicluri sînt echivalente din acest punct de vedere. Datorită acestui fapt, un nucleu magnetic dat — sau o grupă de nuclee echivalente — va prezenta în principiu, deplasări chimice diferite pentru cele trei cicluri, în spectrul modificaţiei trans în timp ce în spectrul combinaţiei cis acelaşi nucleu va determina o singură rezonanţă.

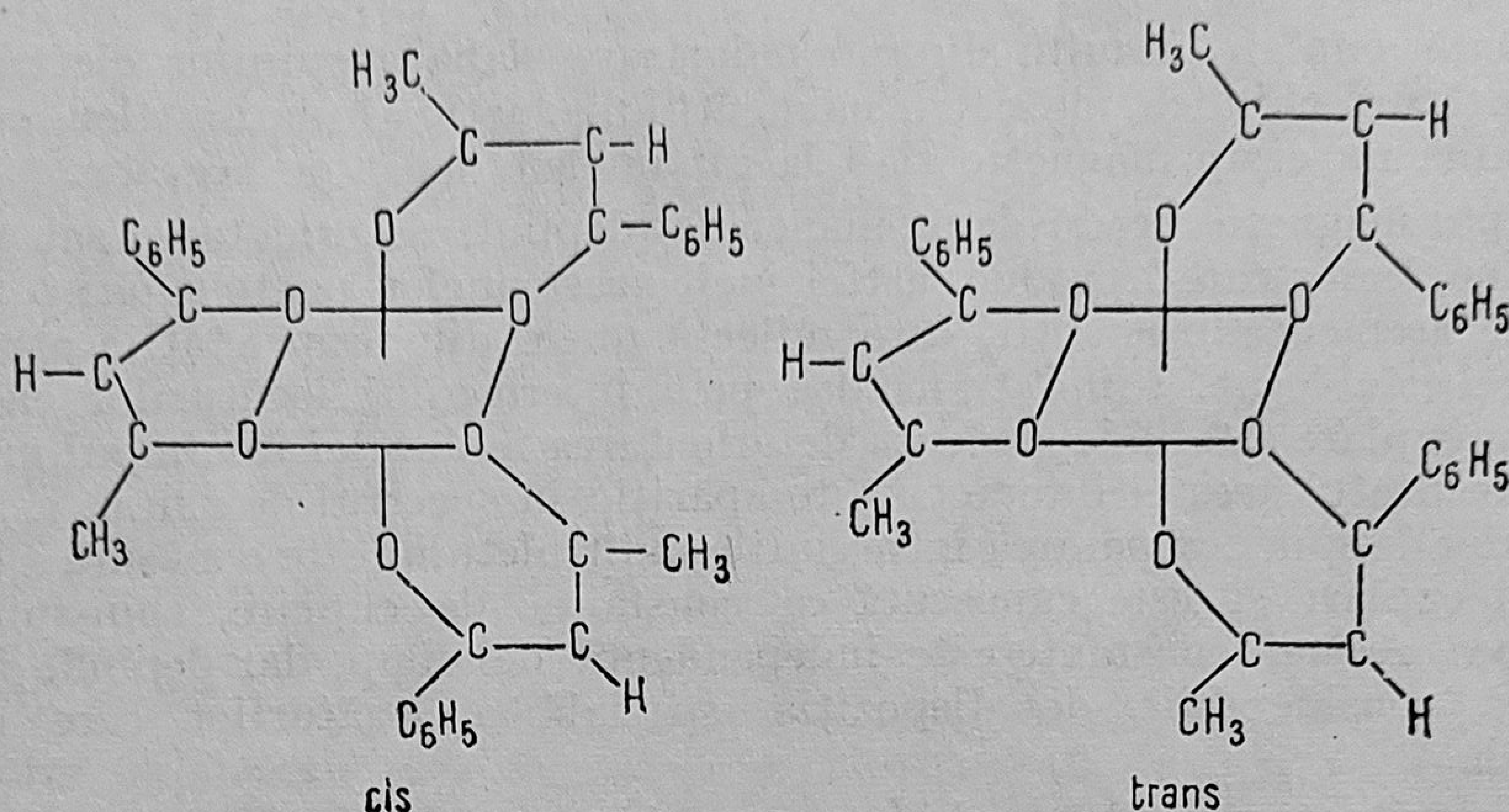
Acest principiu a fost aplicat cu foarte bune rezultate la determinarea configuraţiei unei serii de combinaţii complexe conţinînd ca liganzi bidentaţi nesimetrici: β-dicetone substituite, salicilaldimine, pirol-2-aldimine şi α-aminoacizi.

În unele cazuri au fost separate ambele modificaţii — cis şi trans —, în altele însă numai o modificaţie, căreia pe baza acestor determinări i s-a atribuit, în general, configuraţia trans.

În cele ce urmează se va arăta mai în deaproape, modul în care tehnica r.m.n. poate fi folosită la atribuirea configuraţiei geometrice a combinaţiilor din categoriile indicate mai sus.

Fay şi Piper [27] folosesc spectroscopia de r. m. n. pentru atribuirea configuraţiei izomerilor geometrici ai unor benzoilacetonaţi metalici, cu formula generală $[M(bzac)_3]$ (unde bzac = 1, -fenil, 1,3-butandiona,

iar M^{III} = Cr, Co, Rh, Al, Mn, Fe) ale căror configurații sînt reprezentate schematic mai jos.



După cum se poate ușor vedea izomerul cis are o axă de rotație triplă în timp ce izomerul trans nu are nici o simetrie.

Această diferență conduce la situația că în izomerul cis toate cele trei cicluri chelate sînt în înconjurări identice, în timp ce în izomerul trans aceste cicluri sînt în înconjurări diferite. Datorită acestui fapt este de așteptat ca spectrul de r.m.n. protonică al izomerului cis să arate o singură rezonanță a protonilor metil și o singură rezonanță a protonului CH, în timp ce spectrul de rezonanță protonică al izomerului trans ar trebui să prezinte o structură fină. Dacă deplasările chimice sînt destul de mari, în spectrul izomerului trans se pot observa trei rezonanțe ale protonilor metili și trei rezonanțe ale protonului CH. Chiar dacă aceste deplasări sînt mici și benzile sînt nerezolvate, rezonanțele obținute pentru izomerul trans sînt în general, mai largi decît acelea obținute pentru izomerul cis.

Examinarea rezonanțelor protonilor CH_3 și CH obținute pentru benzoilacetonații metalici studiați au permis stabilirea configurației lor geometrice.

Prezența în spectrele de rezonanță protonică a unor linii simple indică o configurație cis, în timp ce o structură fină a spectrului este compatibilă cu o dispoziție trans a liganzilor.

Rezultatele obținute pentru combinațiile de cobalt, rodiu și aluminiu, sînt reprezentate în figura 15.

După cum reiese din figură, spectrul combinației de aluminiu, pentru care a fost izolată numai modificația mai stabilă, prezintă în mod clar o rezonanță a protonilor metil de formă triplet, prevăzută pentru o configurație trans.

În cazul combinației de cobalt, două din vîrfurile protonilor grupării metil coincid aproape, în timp ce în combinația de rodiu rezolvarea acestor două vîrfuri nu apare de loc. În combinațiile de aluminiu și cobalt pe de

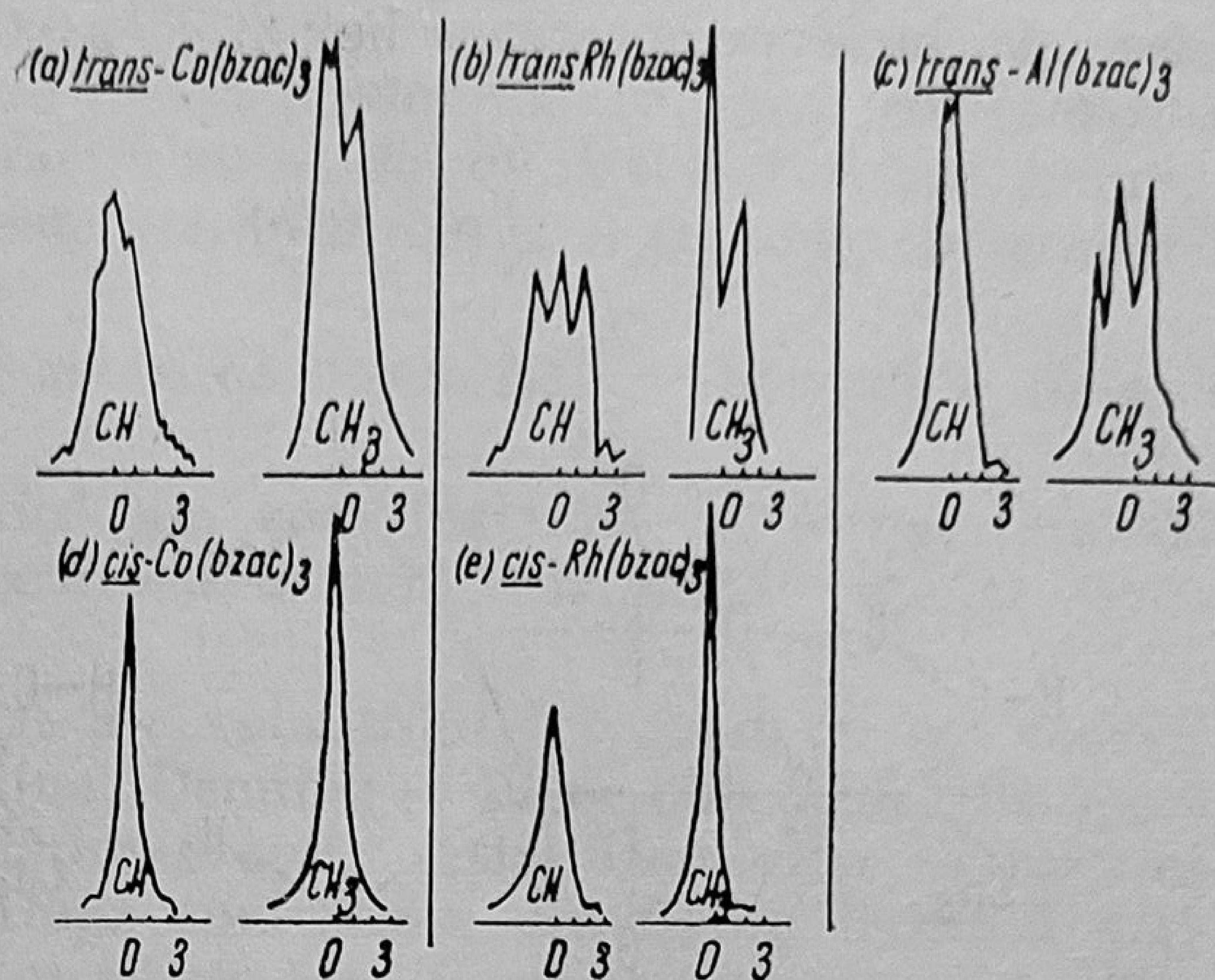


Fig. 15. Regiunile CH și CH_3 ale spectrului de rezonanță magnetică protonică pentru combinațiile $Co(bzac)_3$, $Rh(bzac)_3$ și $Al(bzac)_3$.

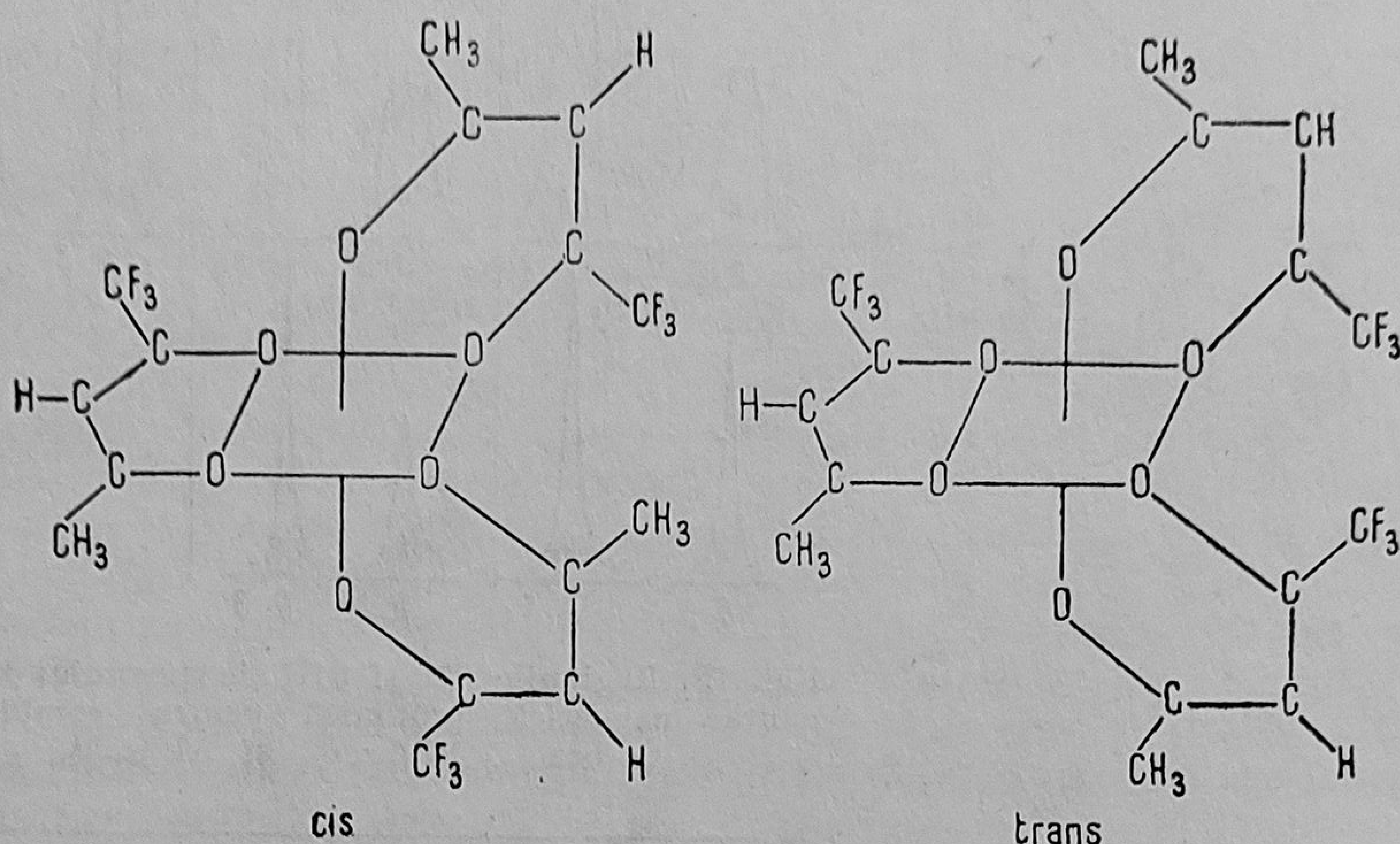
altă parte, rezonanța protonului CH, este incomplet rezolvată, în timp ce combinația de rodiu arată în această regiune o rezonanță bine rezolvată cu trei vîrfuri. În cazurile în care benzile sînt incomplet rezolvate, se constată că lărgimea benzilor la jumătate distanță de vîrf este de aproximativ două ori mai mare față de aceea găsită pentru celălalt izomer. Această lărgire a benzii a fost atribuită unor neechivalenți, iar combinației respective i s-a atribuit configurația trans.

Studiind prepararea și proprietățile trifluoroacetilacetonaților unei serii de metale trivalente de forma generală M $(tfac)_3$, —în care tfac= =1,1,1-trifluoro — 2,4-pentadiona, iar M=Cr, Co, Rh, Al, Ga, In, Mn, Fe aceiași autori [27] reușesc să separe izomerii geometrici cis și trans pentru combinațiile de crom, cobalt și rodiu. Pentru ceilalți ioni metalici, a fost separată în stare solidă numai modificația trans. Deoarece spectrele de vibrație și electronice ale modificațiilor izomere separate, sînt aproape identice, configurația lor geometrică a fost stabilită pe baza spectrelor de rezonanță magnetică protonică și de fluor.

Principiul metodei este analog celui folosit în cazul precedent al benzoilacetonaților metalici cu deosebire că pentru aceste combinații poate fi observată și rezonanța datorită fluorului.

Într-un trifluoroacetilacetonat, $[M(tfac)_3]$, cu configurație cis — care prezintă o axă de rotație triplă —, toate cele trei grupe metil, toți trei protonii CH și toate trei grupele trifluorometil sînt echivalente, în timp ce în izomerul trans — care nu prezintă nici o simetrie — cele trei grupe metil

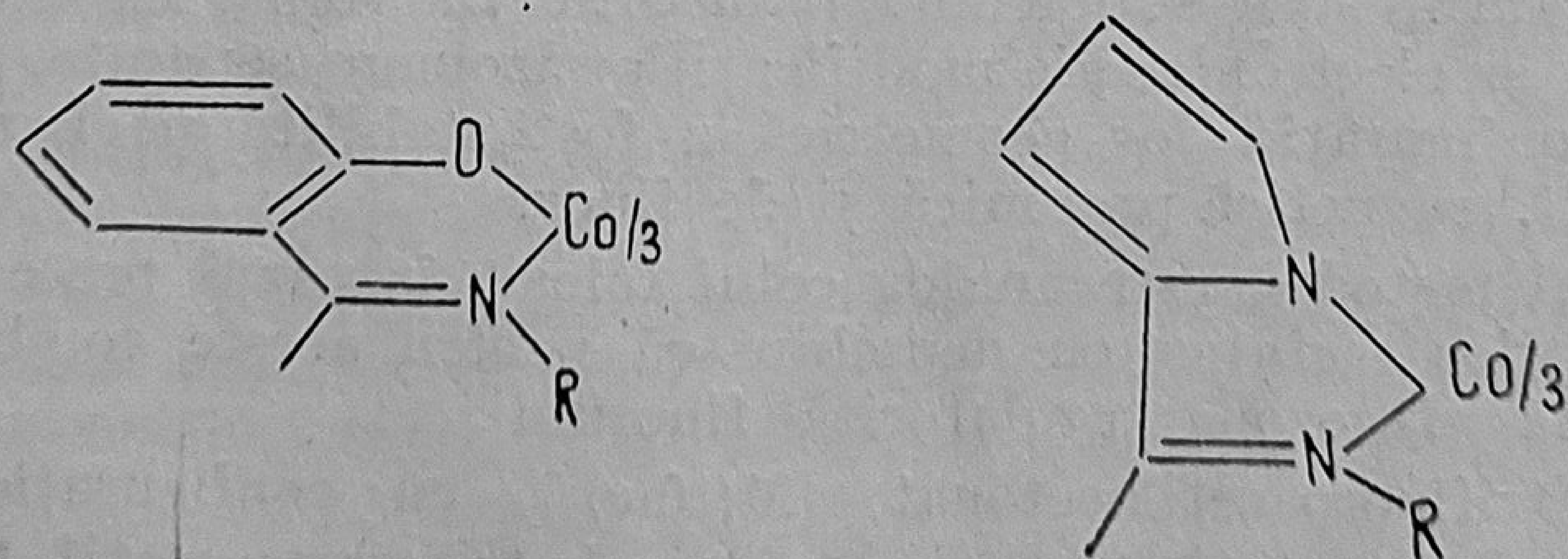
protonii CH şi cele trei grupe trifluorometil sînt neechivalente după cum reiese şi din reprezentarea schematică a structurii celor doi izomeri, indicată mai jos:



Datorită acestui fapt, combinaţiilor al căror spectru arată o singură linie de rezonanţă pentru fiecare tip de atom care absoarbe, li se poate atribui configuraţia cis, iar combinaţiilor care dau trei rezonanţe pentru fiecare fel de atom o configuraţie trans.

Rezultatele obţinute pentru trifluoroacetilacetonaţii de cobalt şi rodiu — combinaţii complexe inerte — arată că izomerii cei mai solubili, cei care eluează mai greu, dau linii de rezonanţă unice şi de aceea li s-a atribuit configuraţia cis; izomerii mai puţin solubilii, mai uşor eluaţi prezintă trei rezonanţe şi de aceea li s-a atribuit configuraţia trans.

Chakravorty şi Holm ca şi Chakrovorty şi Kalia [28] folosesc aceeaşi metodă pentru atribuirea configuraţiei unor combinaţii complexe ale cobaltului, conţinînd ca liganzi bidentaţi nesimetrici salicilaldimine şi pirol-2-aldimine, substituie la azot de forma:



În condiţii obişnuite aceste combinaţii au fost obţinute într-o singură modificaţie. Apariţia, în spectrul combinaţiei cu salicilaldimina în care

$R=CH_3$, a trei rezonanțe distincte și la fel de intense ale protonilor metil, indică în mod clar o configurație trans, predominantă, dacă nu exclusivă pentru această combinație. Caracteristica de dublet a fiecărui semnal, după cum reiese din figura 16, este atribuită cuplării cu protonul grupării H—C=N.

Pentru configurația cis a unei astfel de combinații se prevede o singură rezonanță a protonilor metil.

Spectrele de rezonanță protonică ale combinațiilor de forma (pirol-2-aldimină)$_3$ Co (III) indică de asemenea în mod neîndoielnic numai configurația trans.

Studiind o serie de combinații ale cobaltului trivalent cu aminoacizi ca L-alanina, L-leucina și L-prolina, Denning și Piper (29) au folosit spectroscopia de r.m.n. pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinației (-)-[Co(L-ala)$_3$]. După cum reiese din figura indicată mai jos (fig. 17), în spectrul uneia din aceste modificații rezonanța protonilor metil este un dublet simplu, în timp ce în spectrul celeilalte modificații această rezonanță arată cinci linii în raportul 1:2:1:1:1, care corespund la trei dubleți. Un astfel de spectru arată în mod clar echivalența tuturor grupelor metil în prima combinație — căreia în consecință i se poate atribui configurația cis, iar scindarea observată în spectrul celei de-a doua combinații indică neechivalența acestor grupe și în consecință o configurație trans.

Spectrele de rezonanță magnetică protonică au fost folosite de asemenea la atribuirea configurației geometrice a unor combinații complexe conținînd ca ligand neutru dimetilfenilfosfina.

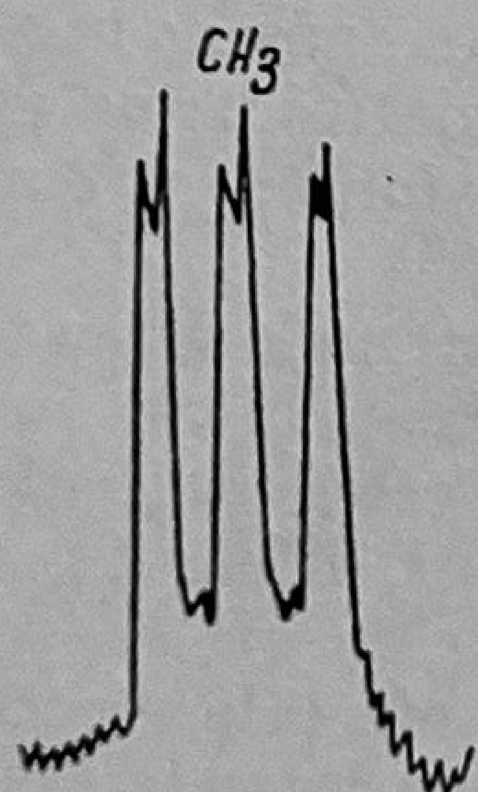


Fig. 16. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al combinației (N-metilsalicilaldimina)$_3$Co(III), în regiunea CH_3.

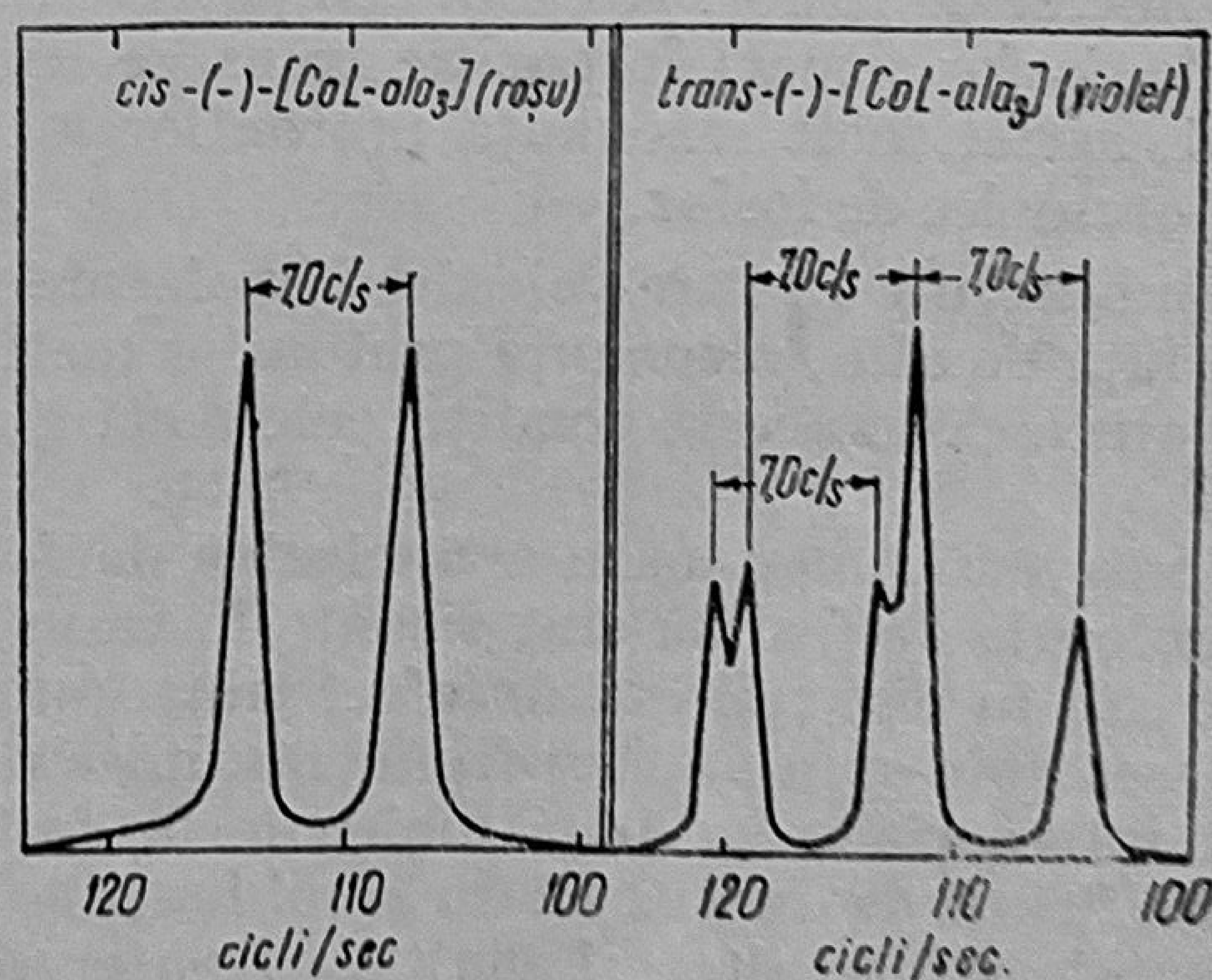


Fig. 17. Rezonanța protonilor grupărilor metil pentru combinațiile *cis*(-)[Co(1-ala)$_3$] și *trans*(-)[Co(1-ala)$_3$].

Jenkins și Shaw (30) descriu o metodă de r.m.n. pentru determinarea stereochimiei unor combinații complexe conținînd ca ligand dimetilfeni lfosfina, care probabil poate fi extinsă și la alte fosfine ca trietil și dietilfenil fosfina.

În ligandul liber, rezonanța protonilor metil constă dintr-un dublet simetric (1:1), foarte ascuțit cu $J_{(P-H)}=1,7$ c/s, datorită interacției spin-spin, cu nucleul de fosfor (^{31}P spin 1/2, abundență 100%). Dacă numărul de coordinare al fosforului crește de la trei — cum este în dimetilfenil fosfina liberă — la patru ca, de exemplu, în oxidul de dimetilfenil fosfină, rezonanța protonilor metil contiuă să rămînă un dublet, dar constanta de cuplare crește de la 1,7 la 13,0 c/s. Creșterea observată în cuplare poate fi atribuită probabil unui caracter s mult mai mare al legăturii P-metil, pentru fosforul tetracoordinat.

Acest lucru poate fi justificat de faptul că în combinațiile în care fosforul este tricoordinat, sînt folosite pentru legături în special orbitalele p, în timp ce în combinațiile în care acesta este tetracoordinat, sînt folosite mai ales orbitalele hibride sp^3.

Pe baza acestor constatări se pot prevedea rezonanțe ale protonilor metil asemănătoare — adică dubleți cu $J_{(P-H)}=13$ c/s. — și pentru combinațiile complexe în care se stabilește o legătură metal-dimetilfenilfosfină.

Studiind spectrele de r.m.n. ale unor combinații complexe conținînd ca ligand dimetilfenil-fosfina, Jenkins și Shaw [30] observă prezența dubleților, cu valoarea constantei de cuplare $J_{(P-H)}$ cuprinsă între 7 și 13 c/s, cu condiția să nu existe două molecule de fosfină, în poziție trans una față de alta.

În spectrele obținute pentru combinațiile complexe în care două molecule de fosfină se găsesc în poziție trans una față de alta apare un triplet 1:2:1, foarte bine definit și îngust, atribuit cuplării protonilor metil cu ambele nuclee de fosfor. Această comportare se explică prin faptul că cei doi atomi de fosfor situați în poziție trans se cuplează foarte puternic unul cu altul, astfel încît rezonanța protonilor metil depinde de starea de spin a ambelor nuclee de fosfor.

În combinațiile în care cele două molecule de fosfină se găsesc în poziție cis una față de alta, rezonanța protonilor metil este scindată într-un dublet, ceea ce arată că în aceste condiții cele două nuclee de fosfor nu se cuplează puternic.

Cuplarea mult mai mare a nucleelor de fosfor în sistemele în care cele două molecule de fosfină sînt situate în trans, față de cazul în care acestea sînt situate în cis, reflectă un efect trans puternic al acestei molecule.

Cuplarea spin-spin nuclear fiind transmisă prin electroni, diferența constatată în interacția celor două molecule de fosfină situate în cis și în trans este justificată de faptul că în combinațiile complexe efectele electronice sînt de cele mai multe ori mult mai puternice între doi liganzi în trans, decît între doi liganzi situați în cis (efectul trans).

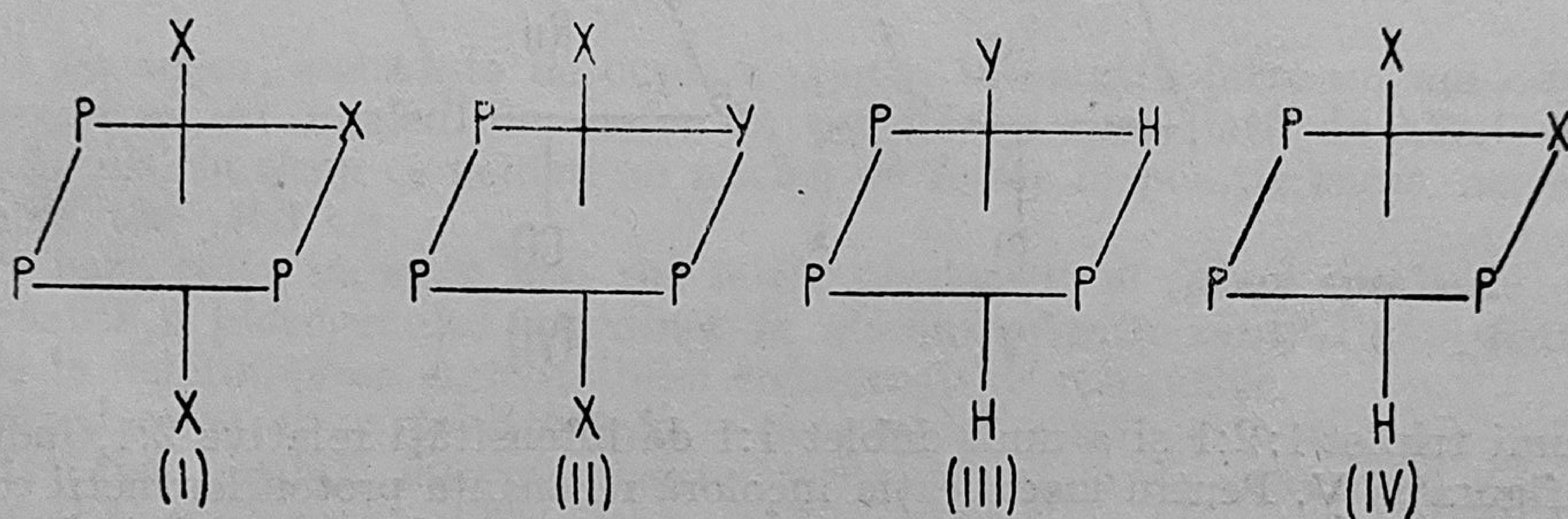
Combinațiile studiate de acești cercetători în scopul atribuirii configurației geometrice pe această cale aparțin următoarelor tipuri generale: $[MX_2(PMe_2Ph)_2]$ unde M=Pt și Pd și $[IrX_2Y(PMe_2Ph)_3]$, unde X și Y sînt liganzi anionici, care pot fi și identici.

Combinaţiilor de forma $[MX_2(Me_2PPh)_2]$ pentru care rezonanţa metil constă din dubleţi simetrici li s-a atribuit configuraţia cis în timp ce prezenţa în spectru de r.m.n. a unui triplet 1:2:1 indică o configuraţie trans.

Pentru unele combinaţii complexe de acest tip, autorii au pus în evidenţă pe această cale existenţa unui echilibru cis-trans. În spectrele acestor combinaţii se constată atît prezenţa dubleţilor cît şi a tripleţilor.

Pentru o combinaţie de forma generală $[IrX_2Y(PMe_2Ph)_3]$, cu configuraţie meridională, se poate prevedea — pe baza celor indicate mai sus — prezenţa în spectrul r.m.n, a unui triplet 1:2:1, de intensitate totală relativă doi şi a unui dublet 1:1, de intensitate totală relativă unu.

Majoritatea combinaţiilor complexe studiate prezintă un spectru cu forma aşteptată pentru configuraţia meridională a celor trei molecule de fosfină şi anume un triplet sau un multiplet şi un dublet, cu raportul intensităţilor triplet/dublet de 2/1. Prezenţa, în spectrul unora din aceste combinaţii a unui triplet 1:2:1 foarte bine definit, alături de un dublet, este corelată cu configuraţii reprezentate prin structurile I şi II.



Caracteristica acestor configuraţii este existenţa unui plan de simetrie care trece prin coordonata P—Ir—P.

Datorită acestui fapt, grupele metil rămîn echivalente, chiar dacă se admite o rotaţie limitată în jurul legăturii Ir—P şi în consecinţă rezonanţa protonilor metil apare sub forma unui triplet foarte bine definit. Deoarece structurile III şi IV nu prezintă un astfel de plan de simetrie, rotaţia în jurul legăturii Ir—P, determină diferenţierea celor două grupe metil de la acelaşi atom de fosfor. Datorită acestui fapt, rezonanţele triplet 1:2:1 ale protonilor celor două grupe metil neechivalente nu coincid şi în spectrele combinaţiilor respective apar tripleţi distorsionaţi şi multipleţi.

Astfel pentru combinaţia $[IrCl_3(PMe_2Ph)_3]$ cu structura I modelul de rezonanţă al protonilor metil este un triplet 1:2:1 şi un dublet simetric, cu raportul intensităţii triplet/dublet de 2/1, ceea ce indică două fosfine în poziţii trans, una faţă de alta. Un spectru asemănător, cu rezonanţa protonilor metil de forma unui triplet 1:2:1 bine definit s-a obţinut şi pentru combinaţiile de forma $[IrHX_2(PMe_2Ph)_3]$ (unde X= halogen), ceea ce indică structura II pentru aceste combinaţii.

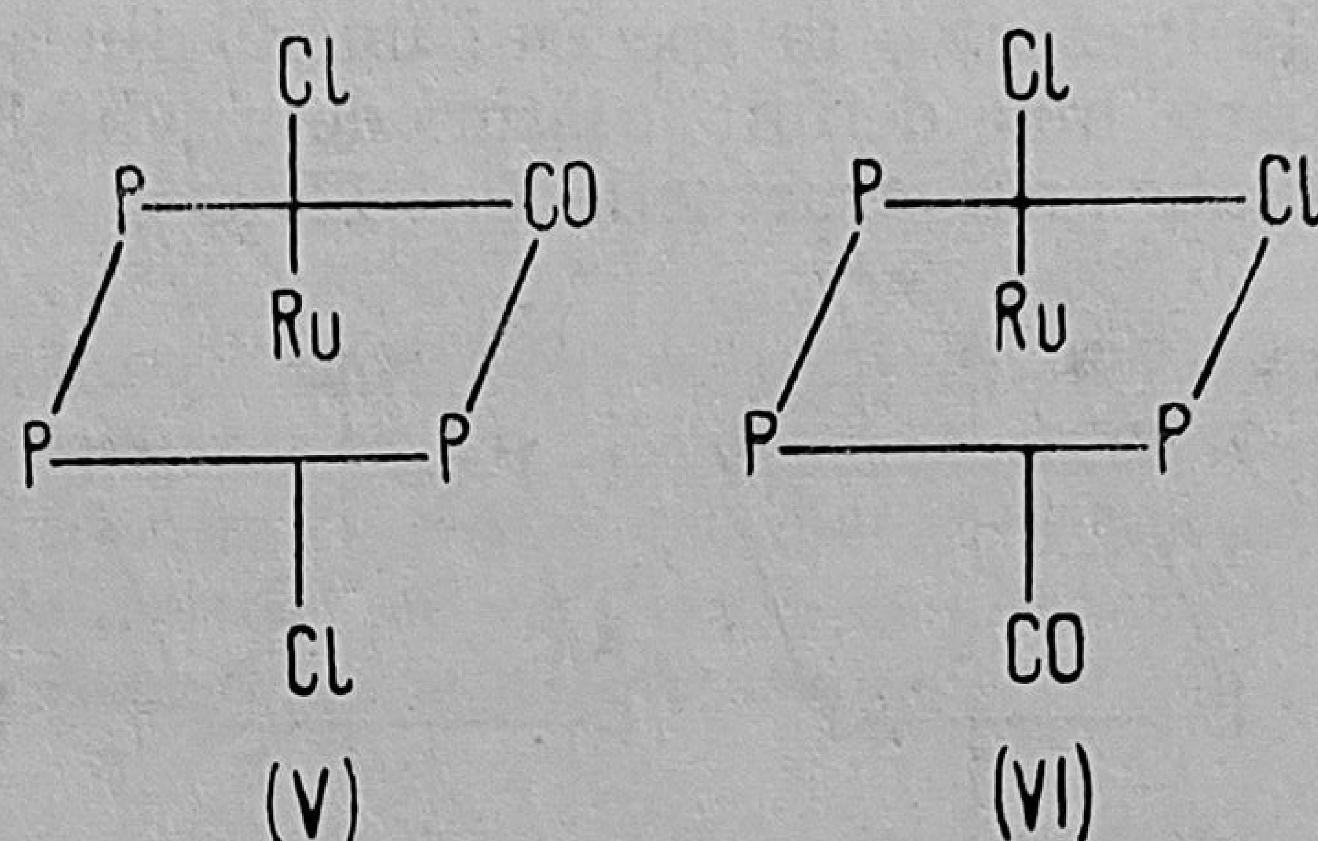
Combinaţiile a căror configuraţie corespunde structurii IV (X= halogen) arată rezonanţe mai puţin bine definite, deoarece rezonanţele triplet ale

celor două grupe metil neechivalente nu coincid. În combinația $[IrH_2Cl(PMe_2Ph)_3]$ cu configurația III, aceste efecte sînt mai însemnate.

Modele de rezonanță de același tip au fost observate și pentru alte combinații complexe, pe baza cărora a fost atribuită configurația într-un mod asemănător.

Astfel, Ienkins și Shaw [30] folosesc aceeași metodă pentru atribuirea configurației unor combinații ale ruteniului bivalent, conținînd ca ligand dimetilfenil fosfina.

Pentru combinația cu compoziția $[RuCl_2CO(PMe_2Ph)_3]$, autorii obțin două modificații, una de culoare galbenă, a doua incoloră. Atribuirea configurației acestor două modificații ale monocarbonilului de ruteniu a fost posibilă pe baza spectrelor de r.m.n. Astfel prezența în spectrul modificației galbene



a unui triplet 1:2:1 și a unui dublet 1:1 de intensități relative 2:1, indică configurația V. Pentru modificația incoloră rezonanța protonilor metil constă dintr-un cvartet parțial rezolvat și un dublet 1:1, ceea ce indică configurația VI.

Diferența observată în spectrele celor două modificații ale acestei combinații se poate explica în același mod ca și în cazul combinațiilor de iridiu cu compoziții asemănătoare. O rezonanță triplet în spectrul monocarbonilului galben indică echivalența grupelor metil la același atom de fosfor. Rezonanța de formă cvartet, a protonilor metil, pentru monocarbonilul incolor, rezultă din suprapunerea parțială a două triplete 1:2:1, ca o consecință a neechivalenței grupelor metil la același atom de fosfor.

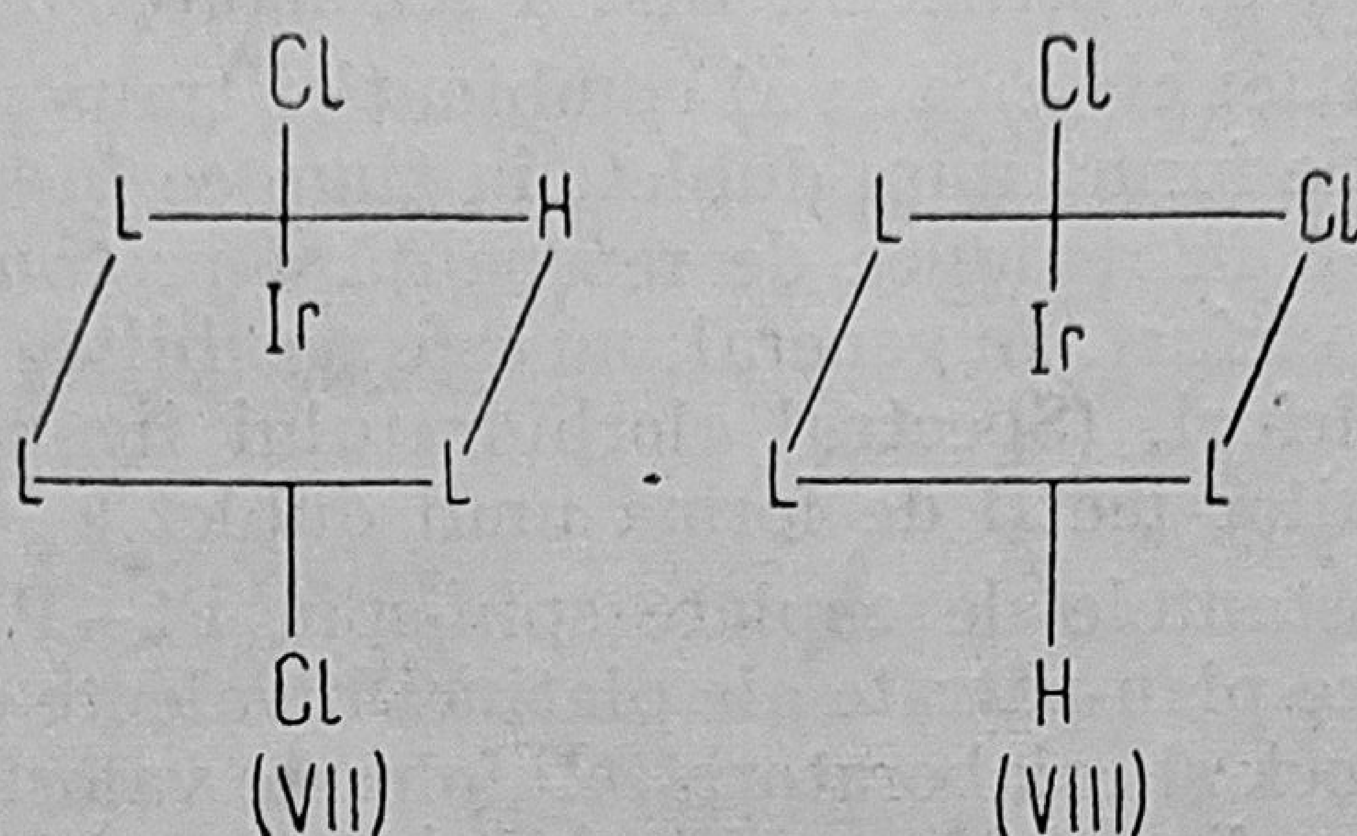
Combinațiile complexe conținînd hidrogen ca ligand ocupă, în general, un loc special din punct de vedere al posibilității de atribuire a configurației izomerilor geometrici. Datorită particularităților acestui ligand, metodele folosite sînt uneori mai puțin directe.

Studiind combinațiile complexe ale iridiului trivalent de forma generală $[IrH_xY_{3-x} L_3]$ (x=1,2 sau 3, Y= halogen; L=fosfină sau arsină terțiară), Chatt și colaboratorii [24] folosesc și spectrele de r.m.n. pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici obținuți.

Acest lucru este posibil, datorită faptului că atît deplasările chimice ale hidrogenului cît și constantele de cuplare sînt afectate de configurația combinației considerate, ca și de vecinătatea acestui ligand.

După cum s-a constatat și pentru alte combinații complexe ale metalelor tranziționale care conțin hidrogen ca ligand, deplasările chimice ale hidrogenului sînt mari fiind cuprinse între 18 și 32.

Astfel, de exemplu, pentru cele două combinații $[IrHCl_2L_3]$ cu configurația VII, deplasările chimice au valoarea 22,55 în timp ce pentru combinațiile izomere cu configurația VIII acestea sînt 31,6 și 31,2.

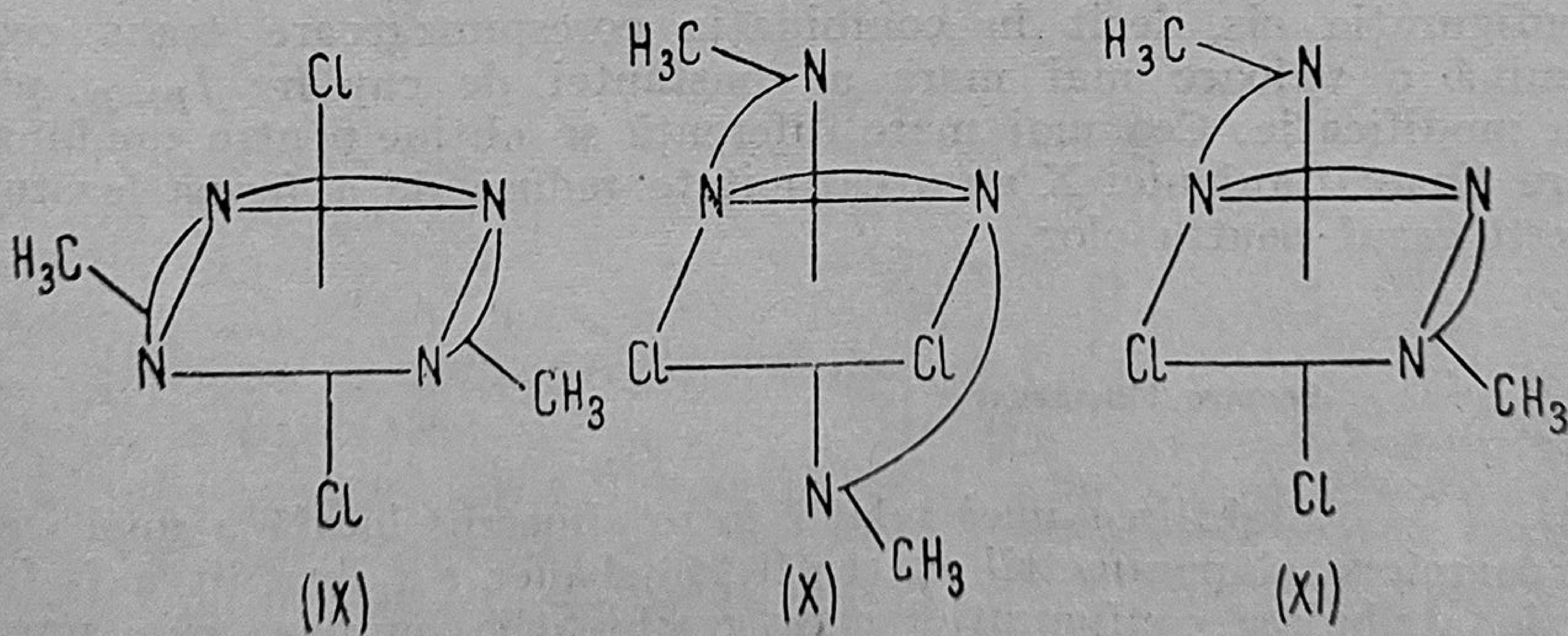


De asemenea, constanta de cuplare pentru interacția între un nucleu de hidrogen și un nucleu de fosfor în poziții cis unul față de altul este 11—21 c/s, în timp ce pentru un nucleu de fosfor în poziție trans, aceasta este de 130—163 c/s.

Pe baza celor indicate mai sus reiese că poziția și forma spectrului de rezonanță a hidrogenului coordinat la atomul metalic central sînt foarte utile în determinarea stereochimiei combinațiilor respective.

Introducerea unor substituenți — ca grupări metil — în liganzii polidentați face posibilă folosirea spectroscopiei de r.m.n. în cercetarea stereochimiei și atribuirea configurației combinațiilor complexe astfel obținute.

În acest sens, Asperger și Chin Fan Lu [31] folosesc tehnica rmn pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinației cu compoziția $[CoLCl_2]Cl$ unde L este 1,1-α, α' — dimetiltrietilen tetramina. Întocmai ca și combinația conținînd ligandul analog nesubstituit trien, ionul complex $[CoLCl_2]^+$ poate exista în trei modificații izomere,



care au fost izolate.

Posibilitatea de a distinge pe această cale diferitele configurații se bazează pe faptul că pentru configurațiile IX și X modelele moleculare indică echivalența din punct de vedere al înconjurării chimice a grupelor metil, în timp ce pentru configurația XI, cele două grupe metil sînt în înconjurări chimice diferite.

Datorită neechivalenței grupelor metil pentru combinația cu configurație XI, se poate prevedea o structură fină a rezonanței protonilor respectivi.

Spectrul combinației cis-α ca și al combinației trans prezintă o rezonanță a protonilor-metil de forma unui dublet, în timp ce în spectrul combinației cu configurație cis-β în regiunea de rezonanță a protonilor metil, apar nu mai puțin de șapte vîrfuri. În general, nu este posibil de a prevedea numărul exact al acestor vîrfuri. (Spectrul clorhidratului ligandului liber arată o rezonanță a protonilor metil de forma unui dublet.)

Determinînd constantele de cuplare spin-spin Pt—P, pentru o serie de combinații complexe plan-pătrate ale platinei bivalente cu formula generală $[(R_3P)_2PtX_2]$, Pidcock și colaboratori [32] folosesc valorile acestor constante pentru atribuirea configurației combinațiilor respective.

În cazurile în care, pentru aceeași combinație, sînt disponibile atît modificația cis cît și modificația trans, constanta de cuplare J_{Pt-P} (scindare datorită Pt^{195}, cu spin 1/2) poate fi folosită pentru a distinge cele două configurații, deoarece în combinația cis această constantă are o valoare mai mare.

Astfel, de exemplu, pentru combinația cis—$[(n-Bu_3P)_2PtCl_2]$, J_{Pt-P} are o valoare 3,62 c/s, în timp ce pentru modificația trans corespunzătoare, aceasta este 2,46 c/s.

Diferența observată în valorile constantelor de cuplare J_{Pt-P}, pentru cele două modificații cis-trans a fost atribuită efectului legăturii $d_\pi - d_\pi$ Pt—P. În combinația cu configurația trans, cei doi atomi de fosfor (considerați a fi localizați pe axa x a moleculei) pot folosi pentru formarea legăturii π numai orbitalele d_{xz} și d_{xy} în timp ce în combinația cu configurația cis sînt disponibile pentru formarea legăturii π orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_{yz}. Datorită acestui fapt legătura metal-ligand este mai puternică în combinația cu configurația cis, decît în combinația corespunzătoare trans, ceea ce determină o valoare mai mare a constantei de cuplare J_{Pt-P}, pentru prima modificație. Cea mai mare diferență se obține pentru combinațiile în care liganzii anionici X au o capacitate redusă de a forma legături π, cum este cazul pentru clor.

Spectre Mössbauer

Stabilirea unei relații între simetria locală a unei combinații complexe și parametrii spectrali Mössbauer s-a dovedit a fi foarte utilă în atribuirea configurației unor combinații complexe care prezintă izomerie cis-trans.

Spectrul Mössbauer este determinat de tranziţii nucleare rezultate în urma absorbţiei razelor γ. Deoarece condiţiile pentru absorbţie depind de densitatea electronică în jurul nucleului, iar numărul maximelor obţinute depinde de simetria compusului considerat, spectroscopia Mössbauer poate procura informaţii structurale foarte preţioase.

Există diverse tipuri de interacţii ale nucleelor cu vecinătatea lor chimică, care pot determina variaţii mici în energia necesară pentru absorbţie. Dintre acestea, importante pentru rezolvarea unor probleme structurale de tipul celor ridicate de combinaţiile complexe, izomeri geometrici sînt: deplasarea liniei de rezonanţă determinată de modificări în înconjurarea electronică, cunoscută ca deplasare izomeră (δ) şi interacţiile de cvadrupol, care determină al doilea parametru Mössbauer, şi anume scindarea de cvadrupol.

Modificarea înconjurării chimice determină variaţii în interacţia densităţii electronice cu sarcina nucleară pozitivă, care la rîndul ei afectează energiile relative ale stărilor nucleare fundamentală şi excitată. În funcţie de modificarea relativă a acestor energii vor fi necesare energii diferite pentru a produce tranziţia, ceea ce determină deplasarea izomeră a liinilor spectrale.

Astfel, de exemplu, deoarece combinaţia $Fe^{3+}[Fe^{III}(CN)_6]$, conţine fier în două înconjurări chimice diferite, reprezentate prin Fe^{III} şi cationul Fe^{3+}, pentru a realiza tranziţii în cele două nuclee de fier, sînt necesare două raze δ de energii diferite.

Dacă configuraţia nucleară fundamentală sau excitată posedă un moment de cvadrupol, nivelele de energie în starea respectivă vor fi scindate într-o măsură care depinde de mărimea momentului de cvadrupol şi de gradientul de cîmp. Originea acestui gradient de cîmp poate fi: neechivalenţa liganzilor sau distribuţia nesimetrică a electronilor în orbitalele $3d$. Scindarea de cvadrupol reflectă gradul de distorsiune al cîmpului electric din jurul nucleului.

Astfel, de exemplu, pentru starea fundamentală a Fe^{57}, I are o valoare de 1/2, iar pentru prima stare excitată I are valoarea 3/2. Cînd nu există nici un gradient de cîmp, nivelele excitate sînt degenerate. În prezenţa unui gradient de cîmp însă acest nivel este scindat. Cu alte cuvinte, într-un cîmp de simetrie sferică, starea excitată nu este scindată, în prezenţa unui gradient de cîmp, determinat de distribuţia nesimetrică a electronilor într-o combinaţie dată, scindarea va avea loc. Aceste situaţii sînt reprezentate schematic în figura 18.

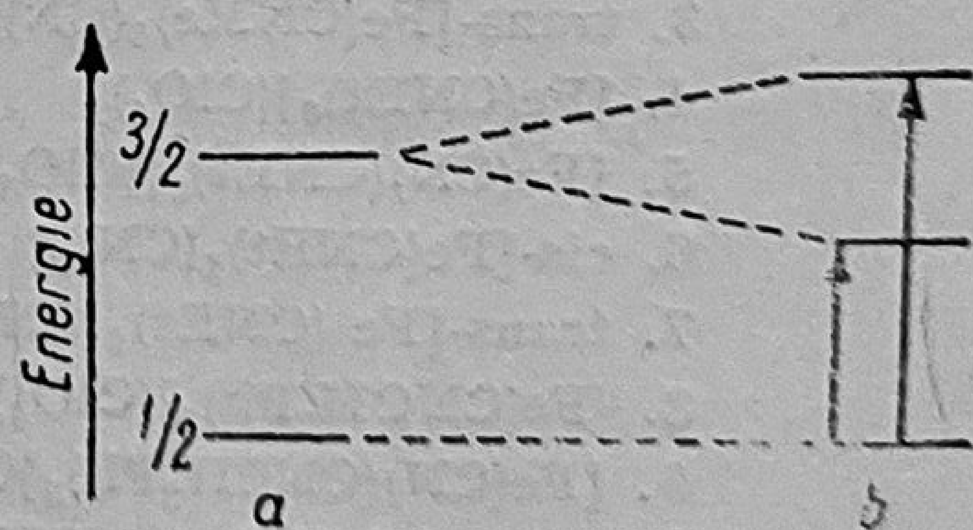


Fig. 18. Nivelele de energie nucleară pentru starea fundamentală şi prima stare excitată a unui nucleu de Fe^{57}. (a) gradient de cîmp zero; (b) gradient de cîmp apreciabil.

Cele două tranziţii posibile corespunzătoare cazului (b) determină apariţia unui dublet în spectrul Mössbauer, al combinaţiei respective.

Pentru combinaţiile complexe ale fierului, de tip spin-înalt, în care toţi şase liganzi sînt echivalenţi, se poate prevedea un cîmp electric sferic la nucleu pentru ionul $Fe^{3+}(d^5)$, dar nu pentru ionul $Fe^{2+}(d^6)$. În cazul configuraţiei d^5, fiecare orbitală d conţine un electron, ceea ce determină o distribuţie de sarcină sferică, în timp ce în cazul configuraţiei d^6, spin-înalt distribuţia de sarcină este asimetrică. Datorită gradientelor de cîmp la nucleu, generate de această distribuţie de sarcină, în spectrul Mössbauer al combinaţiilor complexe ale fierului bivalent, de tip spin-înalt, este posibilă apariţia unei scindări de cvadrupol, în timp ce în combinaţiile fierului trivalent de tip spin-înalt, nu apare această scindare.

Pentru combinaţiile de tip spin împerecheat, situaţia este inversă, se prevede o scindare de cvadrupol pentru combinaţiile fierului trivalent, cu configuraţia t_{2g}^5, dar nu se prevede această scindare pentru combinaţiile fierului bivalent cu configuraţia t_{2g}^6. Această prevedere este confirmată experimental de spectrele ionilor fero-şi fericianurilor.

Cu toate acestea, pentru cazul în care fierul bivalent se găseşte în cîmpul puternic a şase liganzi neechivalenţi se prevede o scindare de cvadrupol.

În scopul de a examina mărimea scindării de cvadrupol ΔE, în combinaţii complexe în care derivaţiile de la simetria electrică regulată este mică şi de a vedea dacă există o relaţie între ΔE şi simetria locală în jurul ionului de fier bivalent, Berrett şi Fitzsimmons [33] au determinat spectrele Mössbauer pentru o serie de combinaţii complexe diamagnetice ale fierului bivalent.

Scindările de cvadrupol observate au fost explicate într-o primă aproximaţie, în termenii neechivalenţi liganzilor.

Rezultatele măsurătorilor Mössbauer efectuate asupra acestei serii de combinaţii complexe sînt trecute în tabela 14.

Tabela 14

Parametrii Mössbauer pentru unele combinaţii complexe ale fierului (II)

	E(mm/s^{-1})	δ(mm/s^{-1})
1. $[Fe(CNMe)_6](HSO_4)_2$	0,00	−0,02
2. cis-$[Fe(CNMe)_4(CN)_2]$	0,24	0,00
3. trans-$[Fe(CNMe)_4(CN)_2]$	0,44	0,00
4. $[Fe(CNEt)_6](ClO_4)_2$	0,00	0,00
5. $[Fe(CN)(CNEt)_5](ClO_4)$	0,17	+0,04
6. cis-$[Fe(CNEt)_4(CN)_2]$	0,29	+0,05
7. trans-$[Fe(CNEt)_4(CN)_2]$	0,59	+0,05
8. $[Fe(CNCH_2Ph)_6](ClO_4)_2$	0,00	−0,04
9. $[Fe(CN)(CNCH_2Ph)_5]ClO_4$	0,28	−0,02
10. trans-$[Fe(CN)_2(CNCH_2Ph)_4]$	0,56	−0,01
11. cis-$[Fe(phen)_2(CN)_2]$	0,58	+0,27
12. „trans"$[Fe(phen)_2(CN)_2]$	0,60	+0,33

Pe baza unui calcul simplu se prevede pentru scindarea de cvadrupol trans: cis, un raport de 2:1. Datele din tabela de mai sus, referitoare la combina-

țiile complexe indicate prin numerele 2,3 și 6,7 arată că în limitele erorii experimentale raportul valorilor pentru scindarea de cvadrupol este cel prevăzut.

Configurațiile geometrice ale combinațiilor indicate în tabelă prin numerele 11 și 12 au fost atribuite pe baza spectrelor lor IR.

Faptul că parametrii Mössbauer, obținuți pentru aceste combinații sînt egali în limita erorilor experimentale, conduce la concluzia că diferențele observate în spectrele lor IR sînt generate de alte cauze decît izomeria cis-trans.

În această clasă de combinații, δ depinde într-o mare măsură de gradul de delocalizare al electronilor t_{2g} în orbitalele vacante ale liganzilor. Pentru cele două perechi de izomeri cis-trans se constată că δ are aceeași valoare pentru ambele configurații, ceea ce indică același grad de legătură π în ambele modificații. Această comportare trebuie să fie consecința unei tendințe foarte asemănătoare a celor doi liganzi CNR și CN de a forma legături π.

Metoda refractometrică

Aplicarea metodei refractometrice la studiul combinațiilor complexe a fost, în general, limitată de dificultatea întîmpinată la calcularea refracției acestor combinații după schema aditivă.

Datorită acestui fapt numai după introducerea de către M.M. Iașin în 1944 a noțiunii de refracție de coordinație, refractometria a devenit o metodă utilă în rezolvarea unor probleme structurale ale acestor combinații.

După Iașin, refracția moleculară (sau ionică) a unei combinații complexe poate fi reprezentată ca suma refracțiilor de coordinație. Astfel:

$$R_{\left[{}^{X}_{X}M^{Y}_{Y}\right]} = 2\, R_{X-M-Y}$$

iar pentru izomerul trans corespunzător se poate scrie:

$$R_{\left[{}^{X}_{Y}M^{Y}_{X}\right]} = R_{X-M-X} + R_{Y-M-Y}$$

Refracțiile de coordinație R_{X-M-X} și R_{Y-M-Y} pot fi calculate din refracțiile combinațiilor: $[MX_4]$ și $[M\,Y_4]$:

Astfel:

$$R_{X-M-X} = 1/2\; R_{\left[{}^{X}_{X}M^{X}_{X}\right]}$$

și

$$R_{Y-M-Y} = 1/2\; R_{\left[{}^{Y}_{Y}M^{Y}_{Y}\right]}$$

Importanța refracțiilor de coordinație — de exemplu a refracției R_{X-M-Y} — constă în faptul că aceasta nu reprezintă simplu suma refracțiilor de legătură R_{X-M} și R_{M-Y}, ci include efectul interacției reciproce între liganzi, a cărei contribuție este, în general, foarte dificil de apreciat.

Datorită acestui fapt, folosirea refracțiilor de coordinație permite aplicarea schemei aditive la determinarea refracției moleculare a combinațiilor complexe.

Pornind de la această constatare Bokii și Bațanov folosesc metoda refractometrică pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe.

Principiul metodei constă în compararea refracției moleculare, determinată experimental cu refracția calculată pentru diferitele configurații posibile ale combinației considerate.

Pentru calcularea refracțiilor moleculare corespunzătoare izomerilor unei combinații complexe se folosesc tabele cu refracție de coordinație — întocmite pe baza cercetării unui număr mare de combinații complexe cu structură cunoscută.

Astfel, de exemplu: valoarea determinată experimental pentru refracția moleculară a combinației $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$ este R=60.17.

În ipoteza unei configurații cis, calculul conduce la:

$$R_{K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]}=3\ R_{NO_2-Pt-Cl}+2\ R_{K^+}=3\cdot18,50+2\cdot2,25=60$$

iar pentru configurația trans se obține:

$$R_{K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]}=R_{Cl-Pt-Cl}+R_{NO_2-Pt-NO_2}+R_{NO_2-Pt-Cl}+2R_{K^+}=$$

$$=16,90+19,16+18,50+2\cdot2,25=59,06.$$

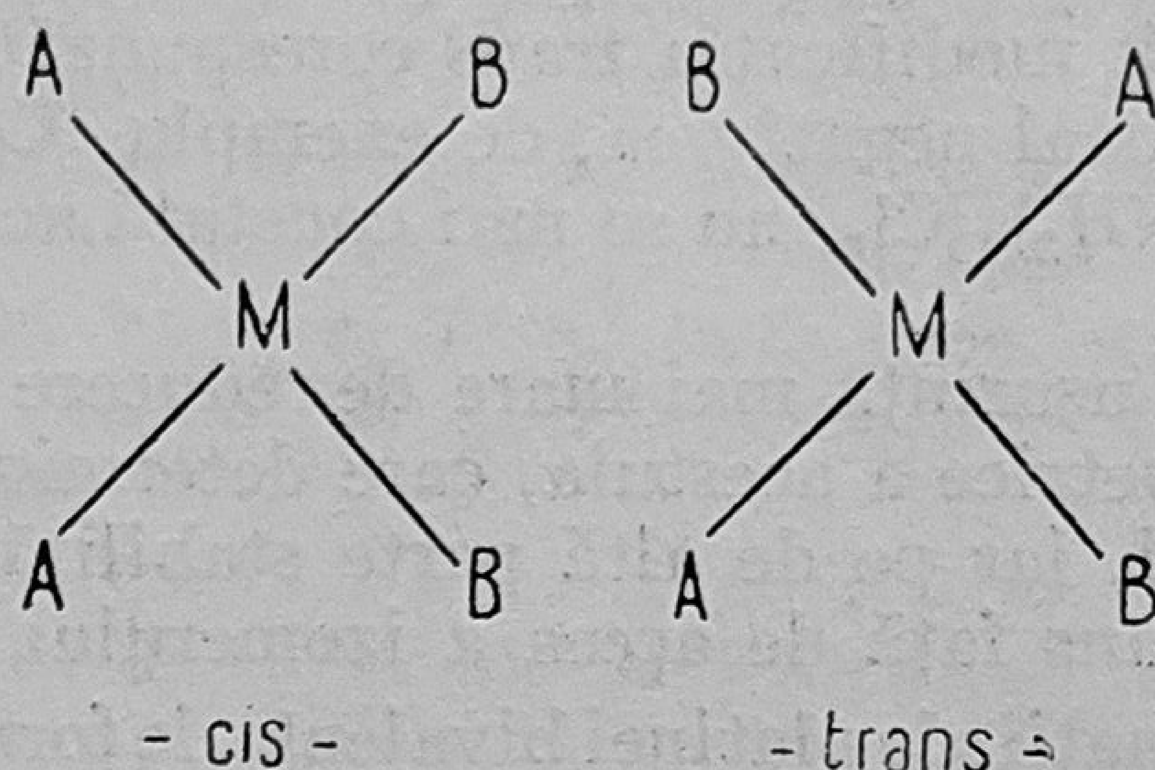
Compararea valorilor calculate cu cea determinată experimental conduce la atribuirea configurației cis combinației considerate.

Metode electrice

O altă serie de metode folosite pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe se bazează pe proprietățile electrice ale acestora.

Formarea unei combinații complexe între atomi de electronegativități diferite conduce la o distribuție inegală de sarcini. În funcție de geometria realizată, molecula formată poate să fie polară sau nepolară. Astfel, de exemplu, modificațiile geometrice ale unei combinații complexe plan-pătrate de forma generală $[MA_2B_2]$ se vor comporta diferit din acest punct de vedere, și anume izomerul cis se comportă ca o moleculă polară, în timp ce izomerul trans simetric este, în general, nepolar. Același lucru e valabil și

pentru combinaţiile de tipul $[MA_4B_2]$ pentru care izomerul trans va avea un moment de dipol zero, în timp ce momentul de dipol al modificaţiilor cis trebuie să fie diferit de zero.



- cis -   - trans -

Datorită acestui fapt, determinarea momentelor de dipol, pentru combinaţiile de tipurile indicate mai sus, se dovedeşte o metodă preţioasă în atribuirea configuraţiei lor geometrice.

Pentru unele modificaţii trans ale combinaţiilor complexe plan-pătrate de tipul general indicat mai sus se constată un moment de dipol diferit de zero, mult mai mic însă decît cel observat pentru modificaţia cis corespunzătoare. Aceasta se poate explica fie printr-o compensare incompletă a momentelor de dipol ale liganzilor — dacă configuraţia combinaţiei se menţine plană — fie printr-o abatere de la planaritate a acesteia. În ipoteza unei configuraţii plane, momentul de dipol al combinaţiilor trans va fi egal cu zero, dacă liganzii sînt monoatomici, sau sînt grupe de atomi, ale căror momente rezultante se găsesc într-un singur plan.

Aplicarea pe scară largă a acestei metode este limitată de solubilitatea redusă a celor mai multe combinaţii complexe în dizolvanţii organici nepolari, indicaţi pentru astfel de măsurători.

Această metodă a fost aplicată mai ales la combinaţiile plan-pătrate ale platinei şi paladiului bivalent. Iensen a determinat momentele de dipol ale unei serii de combinaţii ale platinei de forma generală $[PtA_2X_2]$. Rezultatele obţinute arată că izomerii cis sînt caracterizaţi prin momente de dipol mari. Izomerii trans, care conţin ca liganzi neutri fosfine simetric substituite, au momente de dipol nule, în timp ce combinaţiile trans conţinînd dialchilsulfuri au momente de dipol diferite de zero, mult mai mici însă decît acelea ale izomerilor cis corespunzători.

Iensen atribuie această comportare unei compensări incomplete a momentelor de dipol în combinaţia cu configuraţie trans, determinată de particularităţile structurale ale liganzilor.

Solubilitatea redusă a majorităţii combinaţiilor complexe octaedrice în solvenţi neapoşi limitează aplicarea acestei metode la atribuirea configuraţiei lor geometrice.

În scopul atribuirii configuraţiei izomerilor geometrici ai combinaţiilor complexe a fost de asemenea folosită comportarea lor polarografică.

Astfel, Holtzclaw stabilește o corelație între structura și primul potențial de semiundă al unor astfel de combinații, și anume: modificația cis a combinațiilor de cobalt de forma generală $[Coa_4b_2]$, care conțin doi liganzi negativi, de exemplu $[Co(NH_3)_4\ (NO_2)_2]X$ prezintă un potențial de semiundă mult mai pozitiv decît modificația trans corespunzătoare. Dacă combinația conține numai un radical negativ ca, de exemplu $[Co\ en_2(NH_3)NO_2]Br_2$ sau nici unul ca $[Co\ en_2(NH_3)_2]Cl_3$, nu se mai constată această diferență în comportare.

Holtzclaw atribuie ușurința mai mare de reducere a izomerului cis pe de o parte structurii nesimetrice a acestuia, care determină orientarea în cîmpul din jurul electrodului, iar pe de altă parte stabilității termodinamice mai mari a izomerului trans față de aceea a izomerului cis corespunzător.

Pentru unele combinații ale platinei bivalente de forma generală $[Pta_2b_2]^{2+}$, conținînd liganzi neutri, s-a observat că modificația cis are un potențial de semiundă mai negativ decît modificația trans corespunzătoare. Această comportare a fost atribuită instabilității termodinamice mai mari a izomerului trans în comparație cu aceea a izomerului cis corespunzător.

[1] Essen, L. N. și Gelman, A. D. *Proc. Acad. Sc. U.R.S.S.* (1956), 651.
[2] Cooke, D. W. *Inorg. Chem.*, 5, 1141, (1966).
[3] Legg, J. I. și Cooke, D. W. *Inorg. Chem.*, 5, 594, (1966).
[4] Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2634, (1948).
[5] Sargerson, A. M. și Searle, G. H. *Inorg. Chem.*, 6, 787, (1967).
[6] Hamieton, H. G. și Alexander, M. D. *Inorg. Chem.*, 5, 2060, (1966).
[7] House, D. A. și Garner, C. S. *Inorg. Chem.*, 5, 2097, (1966); 6, 272, (1967).
[8] Chatt, J. și Hart, F. A. *J. Chem. Soc.*, (1960), 2807.
[9] King, E. L. și Walters, R. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4471, (1952).
[10] Kauffman, G. B. *Inorg. Chem.*, 1, 544, (1962).
[11] Kauffman, G. B. și Benson, B. W. *Inorg. Chem.*, 6, 411, (1967).
[12] Basolo, F., Ballhausen, C. J. și Bjerrum, J. *Acta. Chem. Scand.*, 9, 810, (1955).
[13] Chan, S. C. și Poon, C. K. *J. Chem. Soc.*, (1966), 147.
[14] Faust, J. P. și Quagliano, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5346, (1954).
[15] Murgulescu, I. G., Sahini, V. și Bolfa, L. *Studii și cercetări de chimie*, 4, 585, (1961).
[16] Sahini, V. și Simon, Z. *Studii și cercetări chim.* Acad. R.P.R., 4, 663, (1961).
[17] Oncescu, T. și Sahini, V. *Studii și cercetări chim.*, 4, 663, (1961).
[18] Spacu, P. și Lepădatu, C. *Ann. Chim.*, 54, 275, (1964).
[19] Merritt, P. E. și Wiberley, S. E. *J. Phys. Chim.*, 59, 55, (1955).
[20] Morris, M. L. și Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1521, (1960).
[21] Chamberlain, M. M. și Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6421, (1959).
[22] Baldwin, M. E. *J. Chem. Soc.*, (1960), 4369.
[23] Broomhead, J. și Kone, J. A. P. *J. Chem. Soc.*, (1965), 546.

[24] Chatt, J., Coffey, R. S. şi Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1965), 7391.
[25] Buchingham, D. A. şi Jones, J. *Inorg. Chem.*, 4, 1387, (1965).
[26] House, D. A. şi Garner, C. S. *J. Chem. Soc.*, (1966), 2156.
[27] Fay, R. C. şi Piper, T. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2303, (1962); 85, 500, (1963).
[28] Chakravorty, A. şi Holm, R. N. *Inorg. Chem.*, 3, 3122, 1521, (1964). Chakravorty, A. şi Kolia, K. C. *Inorg. Chem.*, 6, 690, (1967).
[29] Denning, R. G. şi Piper, T. S. *Inorg. Chem.*, 6, 1056, (1966).
[30] Jenkins, J. M. şi Shaw, B. L. *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 279; *J. Chem. Soc.*, (1966), 770; (1966), 1787.
[31] Asperger, R. G. şi Chin Fan Lu. *Inorg. Chem.*, 4, 1393, (1965).
[32] Pidecok, A., Richard, R. E. şi Venanzi L. M. *Proc. Chem. Soc.*, (1962), 148.
[33] Berrett, R. R. şi Fitzsimmons, B. W. F. *J. Chem. Soc.*, (1967), 525

3. IZOMERIA OPTICĂ

a. INTRODUCERE

Proprietatea substanţelor de a roti planul luminii polarizate a fost descoperită de Arago încă din 1811 la plăci de cuarţ cristalin. Ulterior s-a constatat că această proprietate se întîlneşte nu numai la cristalele de cuarţ, ci şi la alte substanţe cristaline (de exemplu: $NaClO_3$ sau $MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Pentru toate aceste substanţe, proprietatea de a roti planul luminii polarizate este o caracteristică a stării cristaline. Prin dizolvare sau topire — condiţii în care reţeaua cristalină se distruge — substanţele respective pierd activitatea lor optică.

Din această comportare se poate conchide că în aceste cazuri activitatea optică este determinată de modul de aranjare al unităţilor structurale în reţeaua cristalină a substanţelor respective.

Mai tîrziu, Biot a observat că acest fenomen nu este limitat numai la substanţele cristaline, ci proprietatea de a roti planul luminii polarizate, se întîlneşte şi la soluţiile unor produşi naturali. Studiind acest fenomen, Biot stabileşte că unghiul de rotaţie variază liniar cu lungimea stratului de soluţie prin care trece raza de lumină ca şi cu concentraţia produsului activ. Biot introduce astfel definiţia modernă a puterii rotatorii specifice $[\alpha]$, pe care o consideră o proprietate constantă a unei molecule optic active. Mai mult încă, el a arătat că unghiul de rotaţie variază cu lungimea de undă.

Pentru substanţele care prezintă activitate optică şi în stare dizolvată, această proprietate trebuie să fie corelată cu particularităţile structurale ale moleculelor însăşi.

O contribuţie deosebit de importantă în acest domeniu o constituie rezolvarea de către Pasteur a tartraţilor racemici. Prin aceasta, pe lîngă faptul

că a indicat posibilitatea de separare a racemaților în enantiomeri activi — lucru foarte important pentru sinteza organică — Pasteur a interpretat hemiedria observată la cristale și a asociat asimetria lor macroscopică cu asimetria moleculei însăși. Încercînd că coreleze activitatea optică a substanțelor cu o proprietate a moleculelor sau ionilor acestora, Pasteur a enunțat ipoteza, după care condiția principală pentru apariția activității optice la o combinație chimică, care își menține această proprietate și în stare dizolvată este asimetria structurală a moleculei.

Prin asimetric moleculară, drept condiție pentru apariția activității optice, se înțelege după Pasteur, lipsa centrului și a planurilor de simetrie. Prezența axelor de simetrie este, în general, compatibilă cu activitatea optică. Pentru astfel de cazuri termenul de disimetrie ar fi mult mai potrivit decît cel de asimetrie.

Aplicînd acest principiu la combinațiile complexe cu număr de coordinație șase, Werner a reușit, pe baza modelului său octaedric, să prevadă la anumite combinații bine definite, proprietatea de a roti planul luminii polarizate adică, fenomenul de activitate optică.

Moleculele sau ionii complecși, a căror configurație în întregime posedă numai simetrie axială, pot exista în forme înrudite între ele, ca obiectul și imaginea lui în oglindă. Numărul combinațiilor care îndeplinesc această condiție este relativ mare, ceea ce explică faptul că multe combinații complexe sînt optic active.

În aceste cazuri nu există deci „un atom asimetric" în sensul teoriei lui Le Bel și Van't Hoff. După principiul indicat mai sus, o combinație care conține un atom asimetric, constituie numai un caz particular al combinațiilor care trebuie să prezinte activitate optică.

Astfel, de exemplu, între cele trei molecule de etilendiamină, coordinate la ionul metalic central în combinația $[Co\ en_3]Br_3$, dedublabilă în antipozi optici, nu există contrast chimic, activitatea optică fiind o consecință a dispoziției spațiale disimetrice a acestor liganzi identici. Cu toate acestea, atomul asimetric clasic poate fi regăsit, în atomul metalic central al unei combinații complexe cu structură tetraedrică de formă generală $[M(ABCD)]$. Un alt atom metalic asimetric este atomul central de platină, în combinația $[Pt\ py\ NH_3Cl\ Br\ J\ NO_2]$, izolată sub formă de amestecuri racemice ale unora din izomerii geometrici posibili pentru această combinație.

Cei doi izomeri ai unei substanțe optic active au proprietatea de a roti planul luminii polarizate la dreapta sau la stînga în exact aceeași măsură. Din această cauză, izomerii respectivi se numesc izomeri optici și sînt indicați unul ca izomer dextro (*d*) și celălalt ca izomer levo (*l*) ; soluțiile conținînd cantități egale, din cei doi izomeri sînt optic inactive, datorită compensării totale a rotațiilor lor proprii.

Izomerii dextro și levo ai unei combinații date sînt numiți enantiomorfi sau enantiomeri, ceea ce înseamnă „forme opuse". În general, ei au proprietăți chimice și fizice identice, diferind numai prin direcția în care rotesc planul luminii polarizate.

Este interesant de menționat că unii enantiomeri prezintă efecte fiziologice foarte diferite. Astfel *l*—nicotina care se găsește în mod natural în tutun este mult mai toxică decît *d*-nicotina care se obține în laborator.
Datorită faptului că în reacțiile chimice cei doi enantiomeri se formează întodeauna în cantități egale, separarea celor două forme și obținerea lor în stare pură necesită — dată fiind asemănarea foarte mare a enantiomerilor — o tehnică specială numită dedublarea sau rezolvarea racemicului.
Din cele menționate reiese că sursa principală a activității optice în combinațiile complexe este asimetria moleculei însăși. Pe lîngă această asimetrie, activitatea optică a unei combinații complexe poate fi datorită și unuia din liganzii prezenți în sfera de coordinare. În acest caz, asimetria poate fi indusă prin coordinare, un ligand optic inactiv în stare liberă devine optic activ prin coordinare, sau, ligandul este optic activ în stare liberă. Datorită acestui fapt în cele ce urmează, activitatea optică a combinațiilor complexe va fi discutată în funcție de originea ei, și anume atribuită:

asimetriei moleculare,

asimetriei atomului donor,

ligandului optic activ.

b. ASIMETRIA MOLECULARĂ

Tipuri de combinații complexe care prezintă activitate optică

Combinațiile complexe hexacoordinate octaedrice oferă multe exemple de izomeri optici. Dintre acestea cele mai numeroase și mai mult studiate sînt acelea care conțin liganzi bidentați și care aparțin următoarelor tipuri generale:



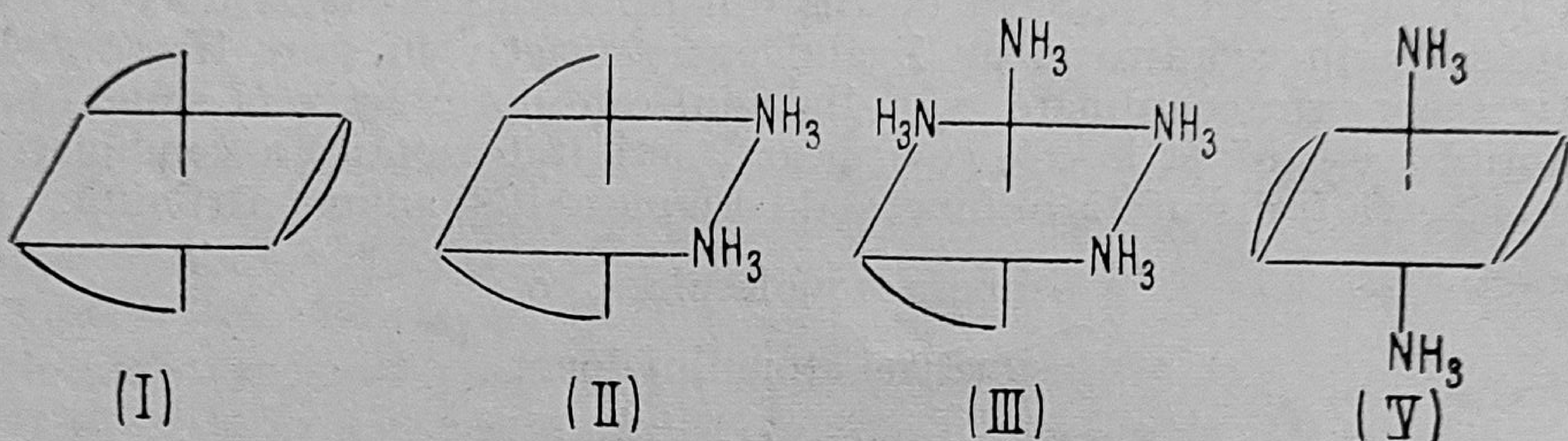
$$[M(AA)_3];\ [M(AA)_2a_2],\ [M(AA)_2ab]\ [M(AA)a_2b_2]$$

și în special primelor două (literele mari reprezintă atomii donori ai unui ligand bidentat, iar literele mici, liganzi monodentați).
Pentru combinațiile de tipul general $[M(AA)_3]$, activitate optică a fost pusă în evidență la combinațiile care conțin ca ligand bidentat o diamină sau un anion ca radicalul acidului oxalic. Astfel, majoritatea combinațiilor conținînd ca ligand etilendiamina, de forma generală $[Men_3]^{n+}$, au fost dedublate în antipozi optici. Pe lîngă acestea au fost de asemenea dedublate combinații conținînd ca ligand neutru fenantrolină și dipiridil ca, de exemplu: $[Os(phen)_3]^{2+(3+)}$, $[Cr(phen)_3]^{3+}$, $[Co(phen)_3]^{3+}$ [1], $[Os(dipy)_3]^{2+(3+)}$, care aparțin aceluiaș tip general.
Din categoria combinațiilor conținînd ca ligand un anion, pe lîngă oxalato — combinații de forma generală $[M(C_2O_4)_3]^{n-}$, pot fi amintite și combinațiile conținînd anionul acetilacetonei de forma generală $[M(acac)_3]$

dintre care a fost dedublată în antipozi combinaţia $[Si(acac)_3]^+$, ca şi combinaţii conţinînd dimetilglioximă, de forma generală $[M(DH)_3]$.

Ionul complex disimetric $[Co\ en_3)^{3+}$ are o axă de simetrie triplă şi trei axe duble, dar nu are plan şi centru de simetrie.

La înlocuirea unei molecule de etilendiamină cu două molecule de amoniac, care ocupă poziţii cis, se pierd unele din aceste elemente de simetrie — anume axa triplă şi două axe duble — dar ionul rămîne încă disimetric. Dacă a doua moleculă de etilendiamină este înlocuită cu două molecule de amoniac, se obţine o combinaţie (III) care prezintă un plan de sime-

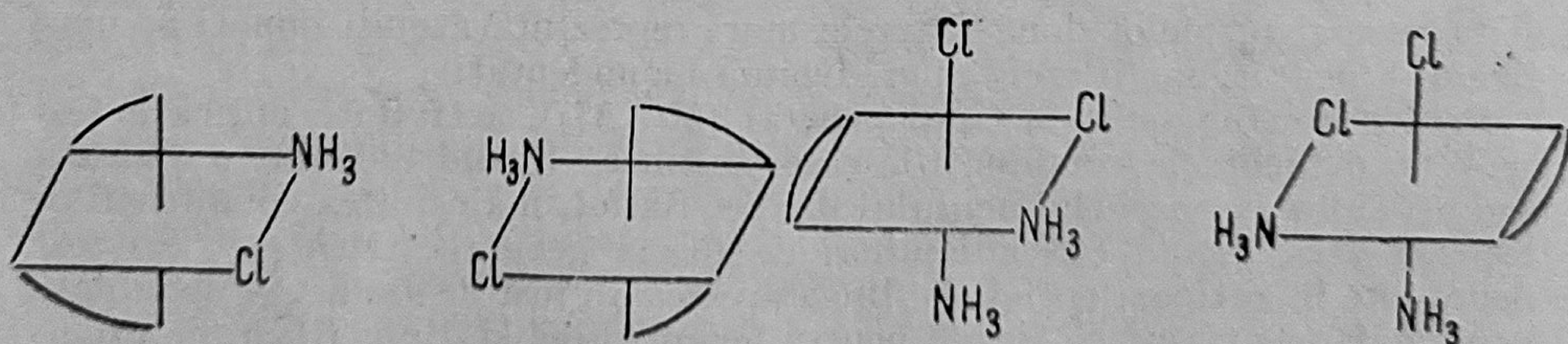


trie şi în consecinţă este optic inactivă. Dacă cele două molecule de etilendiamină sînt situate în acelaşi plan — configuraţie trans (IV), combinaţia respectivă este de asemenea optic inactivă, datorită existenţei unui plan de simetrie.

Combinaţia cis$-[Co\ en_2\ NH_3\ Cl]X_2$, care aparţine tipului general $[M(AA)_2ab]$ reprezintă prima combinaţie complexă rezolvată de Werner în antipozi optici.

Cei doi enantiomeri ai modificaţiei cis, ai acestei combinaţii între care există acelaşi raport ca între obiect şi imaginea lui în oglindă, pot fi reprezentate ca mai jos.

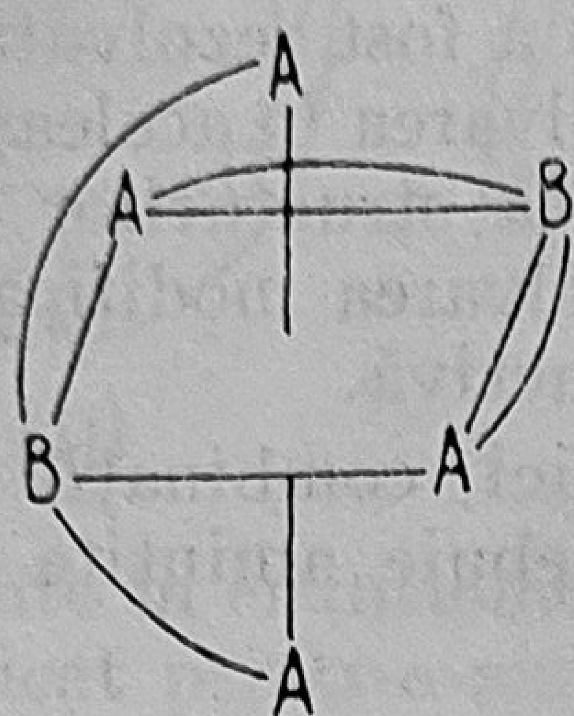
Scindarea în atipozi optici a acestei combinaţii a însemnat o confirmare strălucită a justeţii teoriei coordinaţiei a lui Werner.



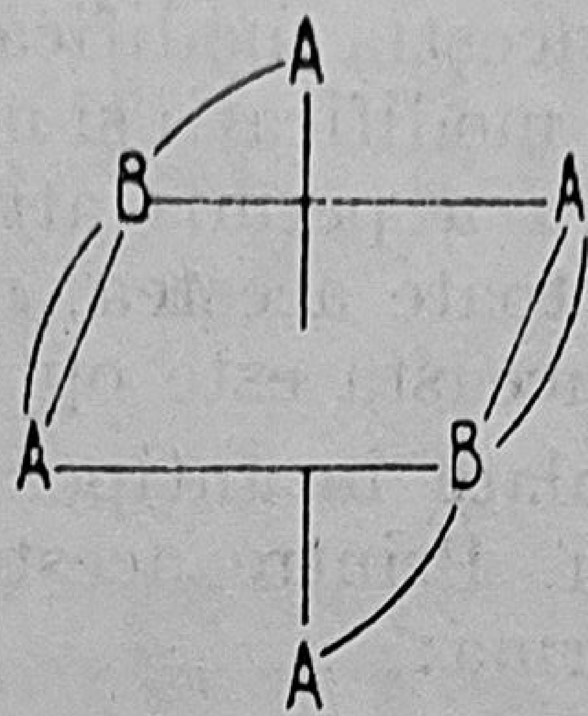
Dintre combinaţiile aparţinînd tipului general $[M(AA)a_2b_2]$ poate fi menţionată combinaţia $[Co\ en\ Cl_2\ (NH_3)_2]^+$ şi mai exact izomerul geometric cis-cis al acesteia, ai cărui enantiomeri sînt reprezentaţi schematic mai sus.

Altă categorie de combinaţii complexe, care pot prezenta activitate optică, sînt acelea care conţin liganzi polidentaţi.

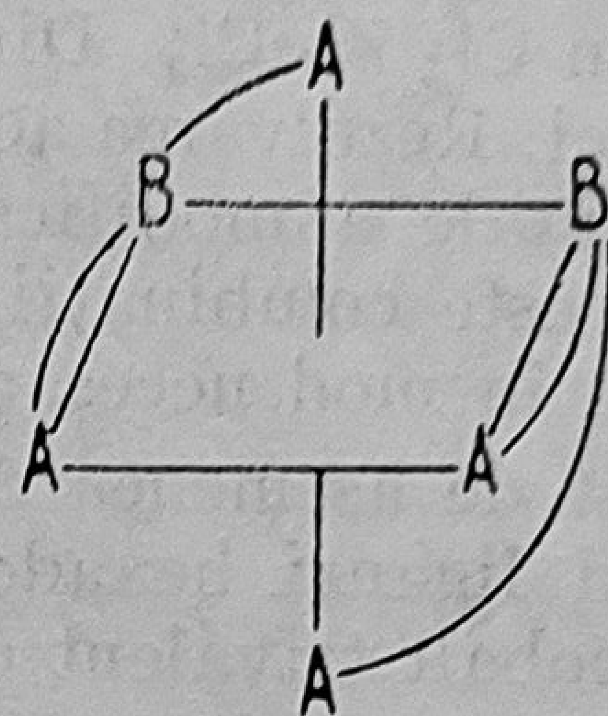
Pentru o combinație complexă care conține doi liganzi tridentați de forma generală $[M(ABA)_2]^{n+}$ (chiar dacă ligandul tridentat este simetric, atomul donor central nu este echivalent cu ceilalți doi), de exemplu $[Co(dien)_2]^{3+}$ (dien = dietilentriamină) sînt posibile, după cum se știe trei aranjamente spațiale, și anume:



(V)



(VI)

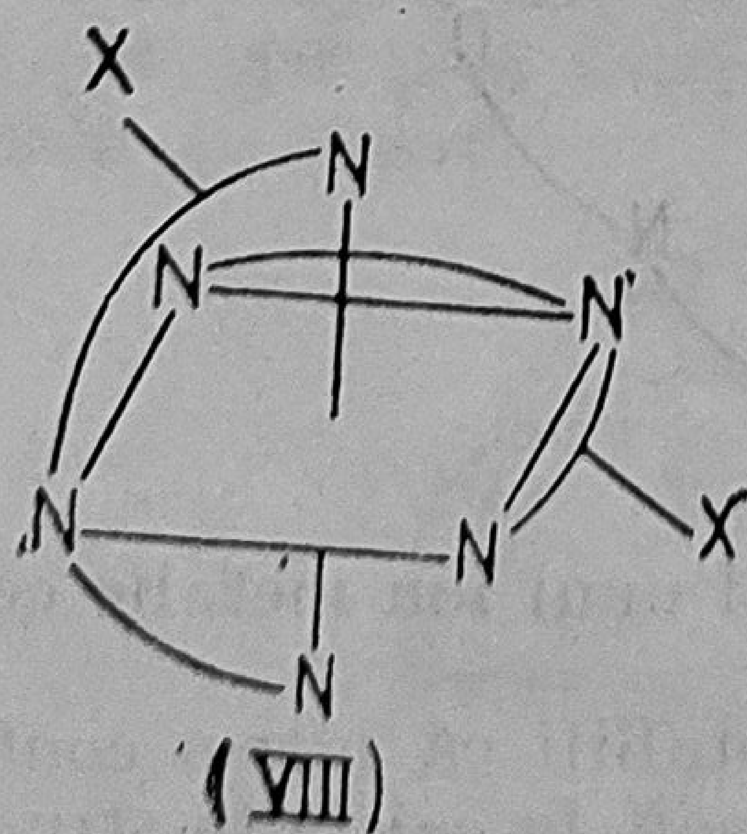


(VII)

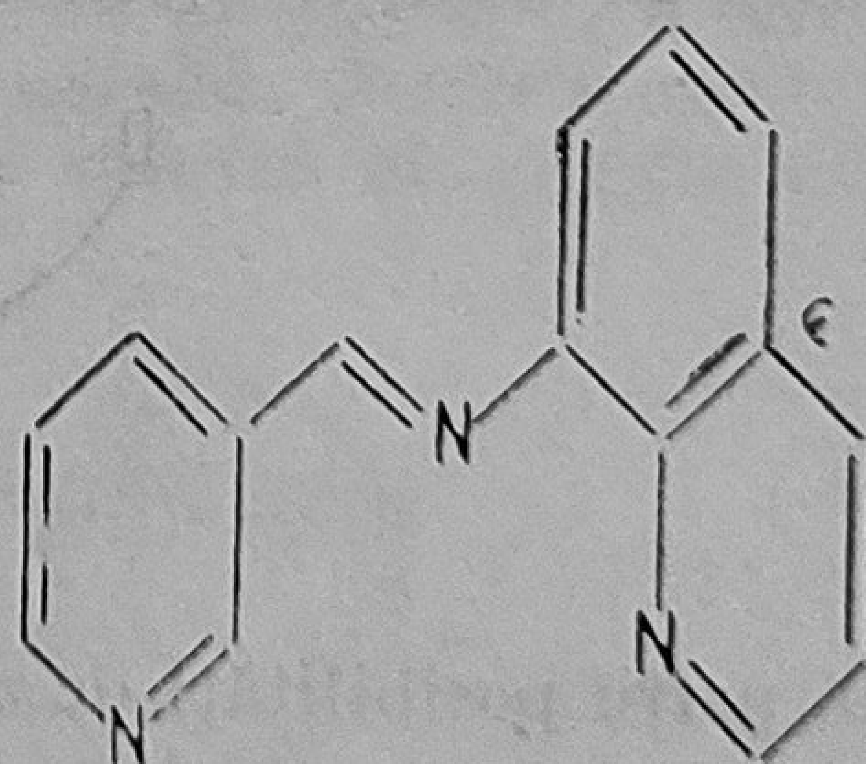
Dintre aceste configurații numai una, și anume aceea reprezentată schematic prin structura VII prezintă asimetria necesară activității optice. Cu toate acestea nu a fost realizată încă dedublarea unei astfel de combinații.

Încercări de a dedubla combinații complexe conținînd ca ligand tridentat tripiridilul ca, de exemplu, $[M(trpy)_2]^{2+}$ (unde M=Ru și Ni) au rămas fără rezultat. Această comportare se poate explica prin faptul că în scopul de a menține coplanaritatea celor trei cicluri piridince, ligandul adoptă structura simetrică (V). Simetria unui aranjament, reprezentat prin această structură, ar putea fi distrusă prin introducerea unui substituent într-unul din ciclurile tripiridilului.

Astfel, substituția în poziția 4 sau 4″ — structura reprezentată schematic prin (VIII) ar conduce la un aranjament compatibil cu activitatea optică. Acest lucru a fost confirmat de rezolvarea combinației de fier bivalent, conținînd ligandul analog 8 (α-piridilmetilenamino)—chinolina, cu structura IX.



(VIII)



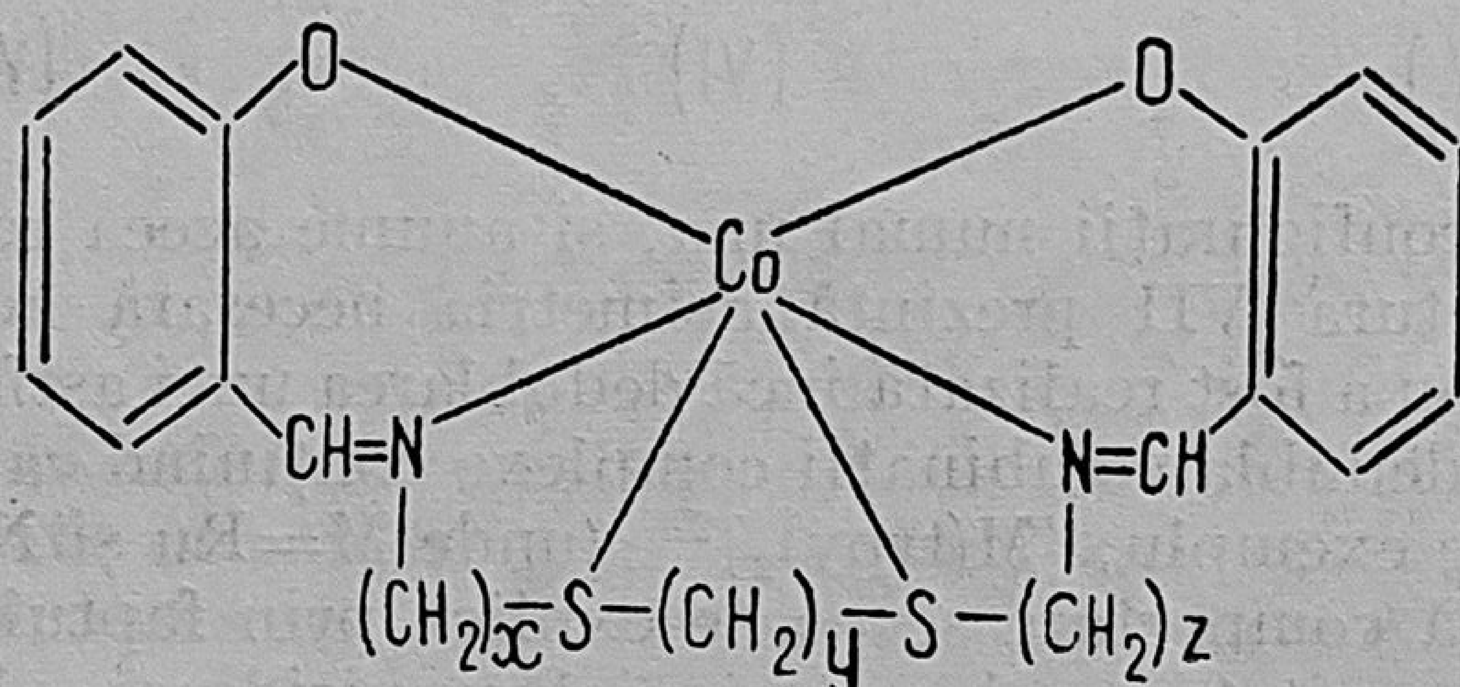
(IX)

Din cei trei izomeri geometrici posibili ai combinației $[Co\ trien\ Cl_2]^{+}$ care conține ligandul tetradentat, trietilentetramina doi, și anume izomerul

cis-α şi izomerul cis-β, pot exista în forme optic active. Modificaţia corespunzătoare structurii trans este optic inactivă datorită planului de simetrie. Recent [2] au fost izolate toate aceste modificaţii ale cationului $[Co\ trien\ Cl_2]^+$ şi ambele modificaţii cis au fost dedublate în enantiomeri.

După cum s-a menţionat (v. Izomeria geometrică), House şi Garner au izolat doi (α şi β) din cei patru izomeri geometrici posibili ai combinaţiei $[Co\ tetren\ Cl]\ Zn\ Cl_4$. Dintre aceştia modificaţia β a fost rezolvată în antipozi optici. Rezolvarea acestei modificaţii şi nerezolvarea în aceleaşi condiţii experimentale a modificaţiei α a permis atribuirea structurilor probabile pentru aceste combinaţii. Cu toate acestea, nerezolvarea modificaţiei α nu înseamnă în mod necesar că aceasta este optic inactivă.

Au fost de asemenea dedublate în antipozi optici, combinaţii complexe conţinînd liganzi hexadentaţi. Printre acestea trebuie amintite combinaţiile de cobalt trivalent de forma:

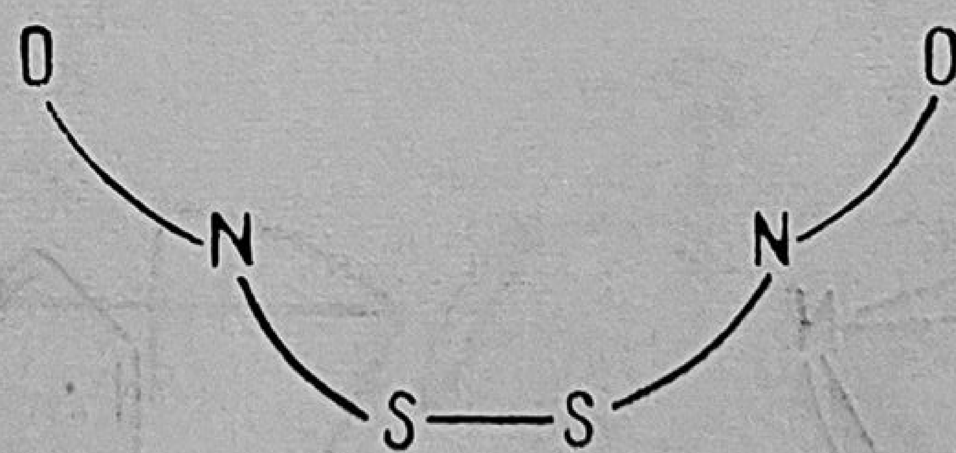


preparate şi studiate de Dwyer, Lions şi colaboratori [3, 4]. (Valorile lui x, y şi z pot fi 2, 2, 2; 2, 3, 2; 3, 2, 3; 2, 2, 3 sau 2, 3, 3.)

Un număr mare de astfel de combinaţii au fost rezolvate în enantiomerii lor folosind pentru aceasta *d*-tartratul de antimonil.

Rotaţiile moleculare ale acestor izomeri optici sînt cele mai mari, dintre cele înregistrate pentru combinaţii complexe.

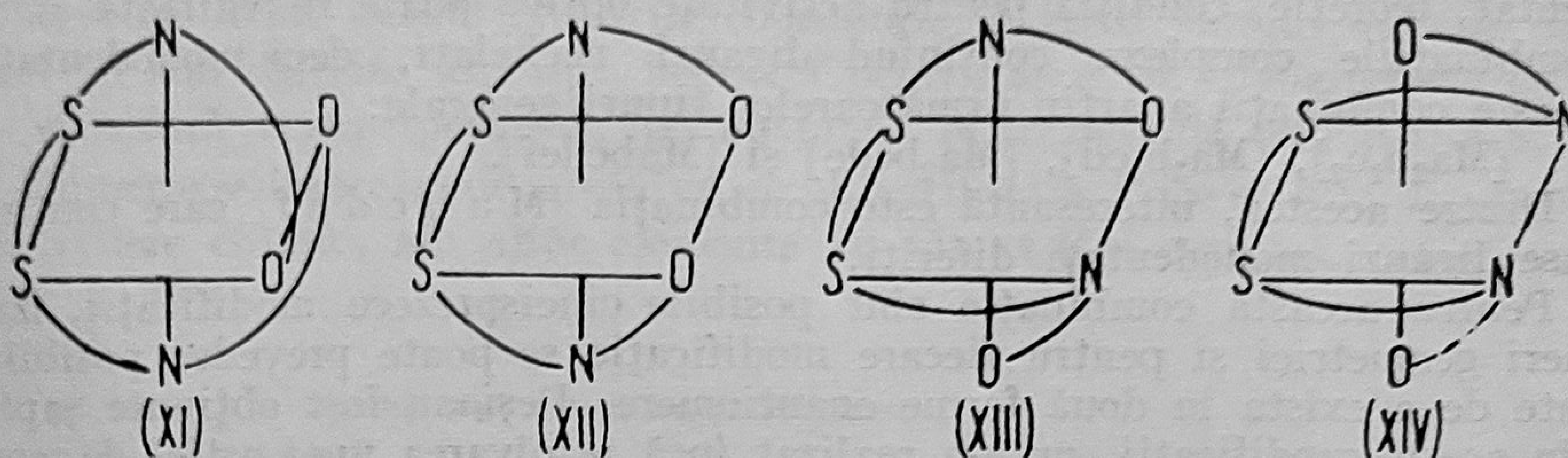
Pentru un astfel de ligand hexadentat, care poate fi reprezentat schematic:



există patru posibilităţi de aranjare în jurul unui ion metalic central octaedric.

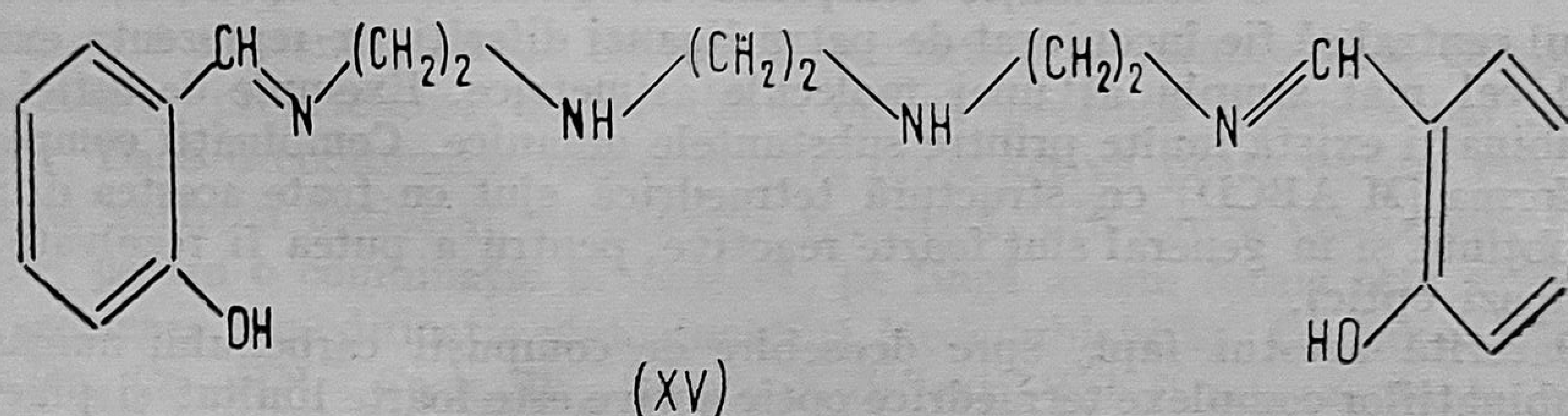
Pe baza modelelor moleculare se poate stabili că într-o configuraţie cu structura (XI), deformarea este mai mică decît în celelalte structuri. Datorită acestui fapt modificaţiei de culoare verde care se obţine în mod invariabil în astfel de sinteze, i s-a atribuit această structură. În unele sisteme

($x=z=3$, $y=2$), pe lîngă această modificație s-a izolat o a doua de culoare brună, căreia i s-a atribuit structura (XII). Cele două modificații au fost



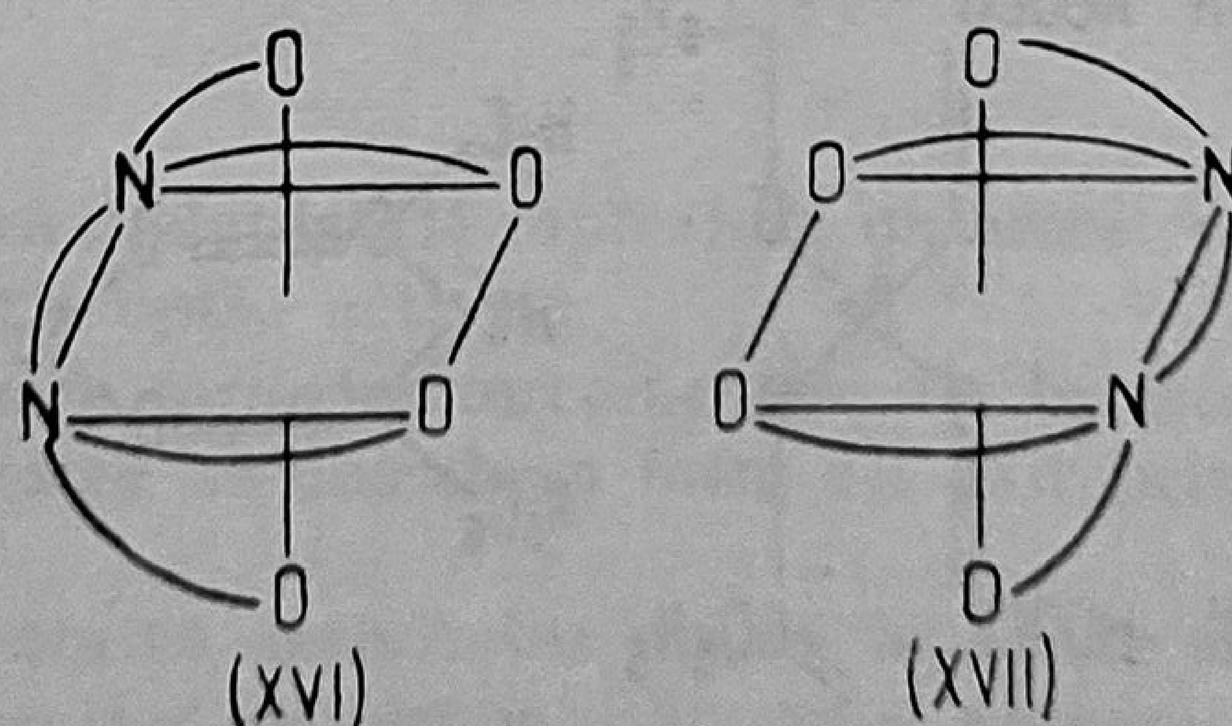
dedublate în enantiomeri, de asemenea interconvertite, proces care ar putea fi explicat printr-o simplă deplasare a atomilor de oxigen terminali.

Alte combinații complexe de acest tip, rezolvate în antipozi optici sînt acelea în care ligandul hexadentat este o bază Schiff formată din două molecule de salicilaldehidă și o moleculă de trietilentetramină, anume:



Astfel Das Sarma și Bailar [5] au dedublat în antipozi optici combinația de cobalt trivalent, conținînd acest ligand. Busch și Bailar [6] au dedublat combinații complexe conținînd ca ligand ionul acidului E D T A, anume $[Co\ EDTA\ Br]^{2-}$ și $[Co\ EDTA]^{-}$, în care acest ion funcționează penta —, respectiv hexadentat.

Ionul $[Co\ EDTA]^{-}$ poate exista într-o singură modificație, a cărei structură este nesuperpozabilă pe imaginea în oglindă. Această combinație a fost rezolvată atît prin fracționarea sării de chinină cît și prin adsorbție preferențială pe cuarț.



În afară de tipurile de combinații complexe optic active discutate, pentru care este caracteristică prezența cel puțin a unei molecule de ligand bidentat, teoretic, condiția pentru activitate optică poate fi realizată și de combinațiile complexe conținînd liganzi nechelați, deci monodentați. Aceste combinații aparțin următoarelor tipuri generale:


$[Ma_2b_2c_2]$, $[Ma_2b_2cd]$, $[Ma_2bcde]$ și $[Mabcdef]$.

Dintre acestea, interesantă este combinația [M a b c d e f] care conține șase liganzi monodentați diferiți.

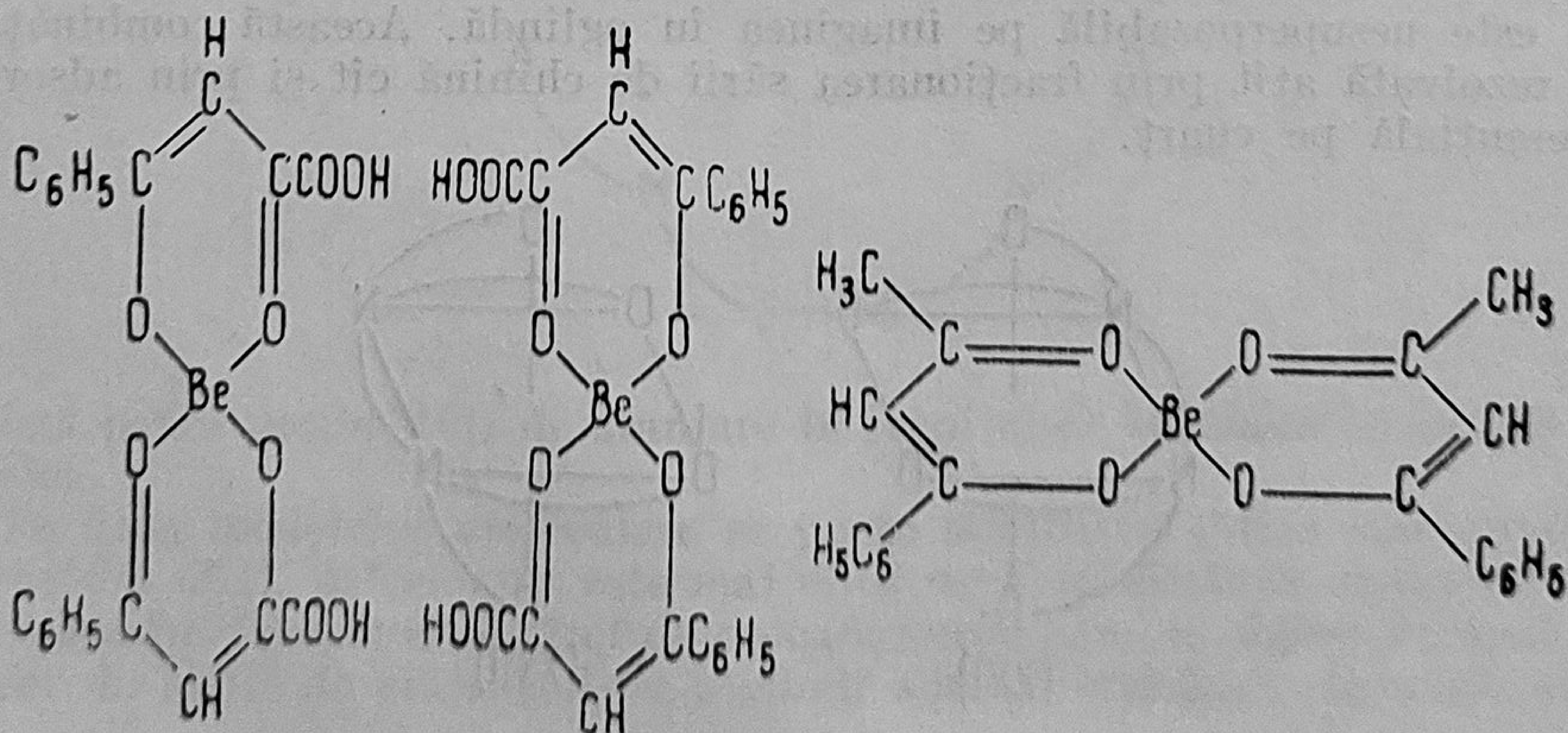
Pentru această combinație sînt posibile cincisprezece modificații, izomeri geometrici și pentru fiecare modificație se poate prevedea posibilitate de a exista în două forme enantiomere. Deși au fost obținute șapte din aceste modificații, nu s-a realizat încă rezolvarea unei astfel de combinații.

Combinații complexe tetraedrice

O combinație complexă cu structură tetraedrică, în care ionul central să fie înconjurat de patru liganzi diferiți, ar reprezenta exemplul cel mai simplu al unei molecule asimetrice. Exemple de astfel de combinații există multe printre substanțele organice. Combinații complexe de forma [M ABCD] cu structură tetraedrică sînt cu toate acestea dificil de obținut și în general sînt foarte reactive, pentru a putea fi rezolvate în antipozi optici.

Datorită acestui fapt, spre deosebire de compușii carbonului numărul combinațiilor complexe tetraedrice optic active este foarte limitat și practic numai în cîteva cazuri a fost posibil să se obțină formele optic active în stare pură.

Cu toate acestea au putut fi rezolvate în formele optic active, combinații complexe tetraedrice, care conțin doi liganzi bidentați nesimetrici, în general ușor de preparat. Izomeri optic activi de acest tip sînt cunoscuți pentru unele combinații complexe de beriliu, bor și zinc. Dintre com-



binaţiile de acest tip, rezolvate în antipozi optici pot fi menţionate: bis-(benzoil piruvato)Be(II) şi bis-(benzoil acetonato)Be(II) [7].

Deşi în aceste cazuri grupările coordinate în jurul ionului metalic central nu sînt diferite, condiţia necesară pentru apariţia izomeriei optice — — structură nesuperposabilă, pe imaginea ei în oglindă este realizată.

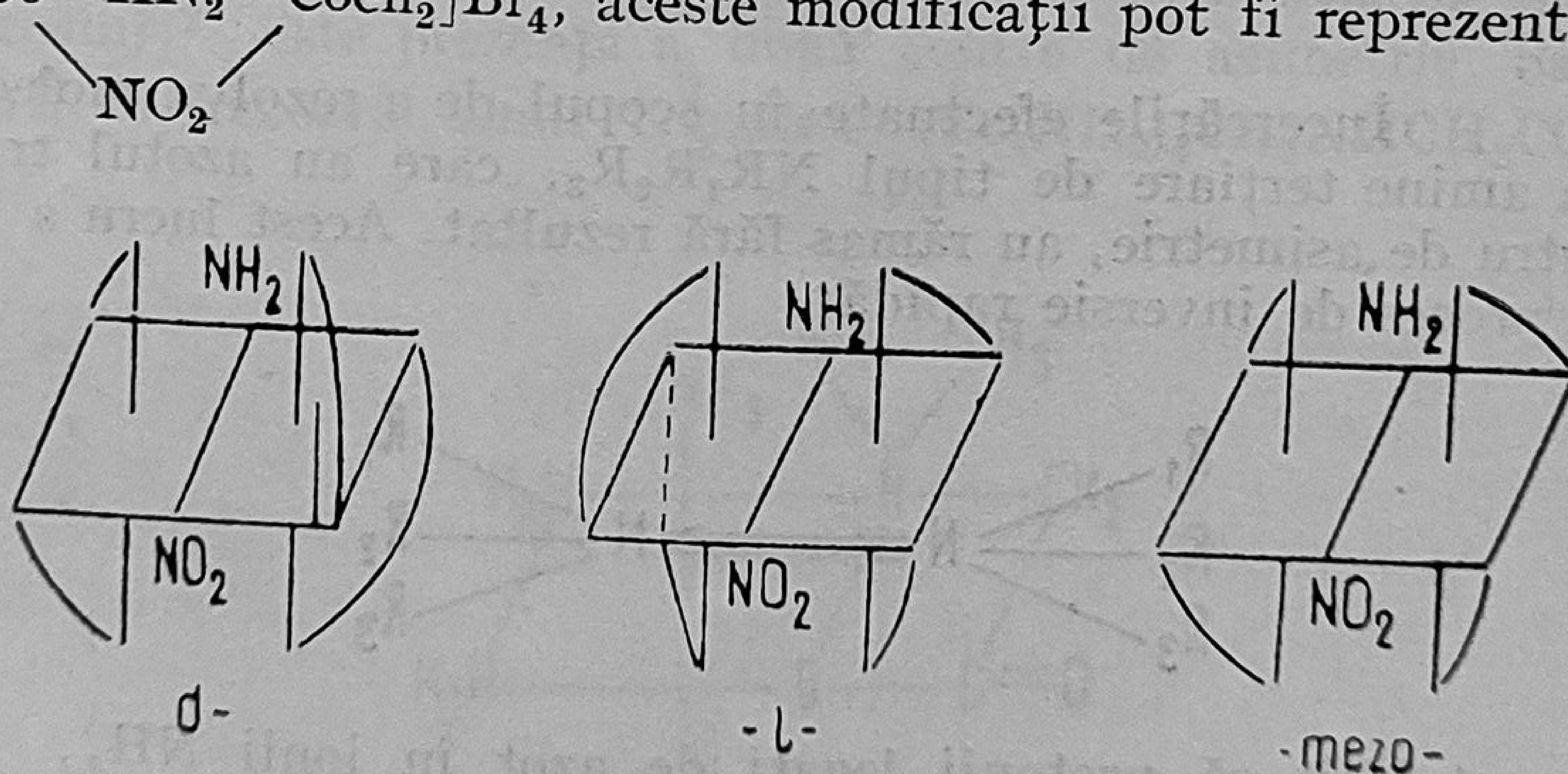
Numeroase încercări de a rezolva combinaţii tetraedrice stabile din punct de vedere chimic, ale altor elemente au rămas fără rezultat.

Combinaţii complexe polinucleare

Pe lîngă combinaţiile complexe mononucleare discutate mai sus, o serie de combinaţii polinucleare îndeplinesc de asemenea condiţia de simetrie cerută, pentru izomeria optică.

Dintre acestea au fost dedublate în antipozi optici o serie de combinaţii binucleare ca şi o combinaţie tetranucleară.

Datorită existenţei a două centre de asimetrie la combinaţiile complexe binucleare, proprietatea de activitate optică prezintă anumite particularităţi. Dacă o combinaţie mononucleară optic activă poate exista sub formă de antipozi optici şi modificaţie racemică, din cauza compensării interne, pentru o combinaţie binucleară, pe lîngă aceste forme este posibilă de asemenea o modificaţie mezo inactivă (nededublabilă). Pentru combinaţia $[en_2\,Co{-}HN_2{-}Coen_2]Br_4$ (cu punte NO_2 între cei doi atomi de Co), aceste modificaţii pot fi reprezentate:

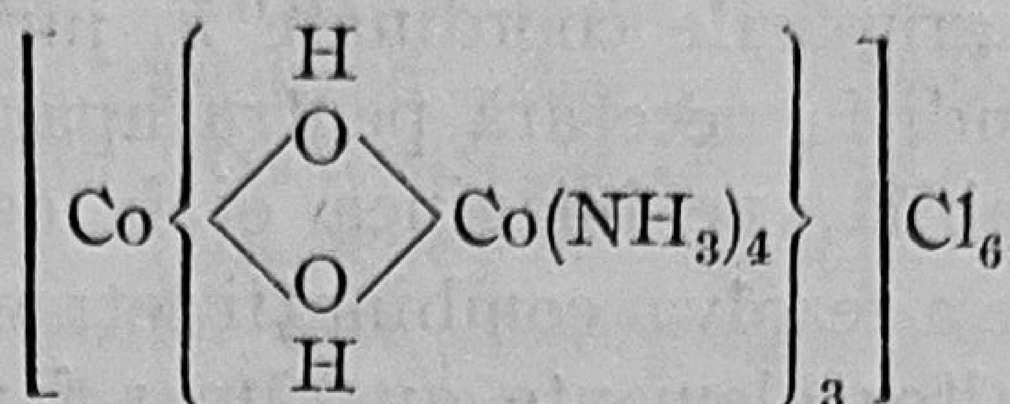


(Modificaţia racemică dedublabilă reprezintă un amestec în părţi egale din cele două modificaţii optic active.)

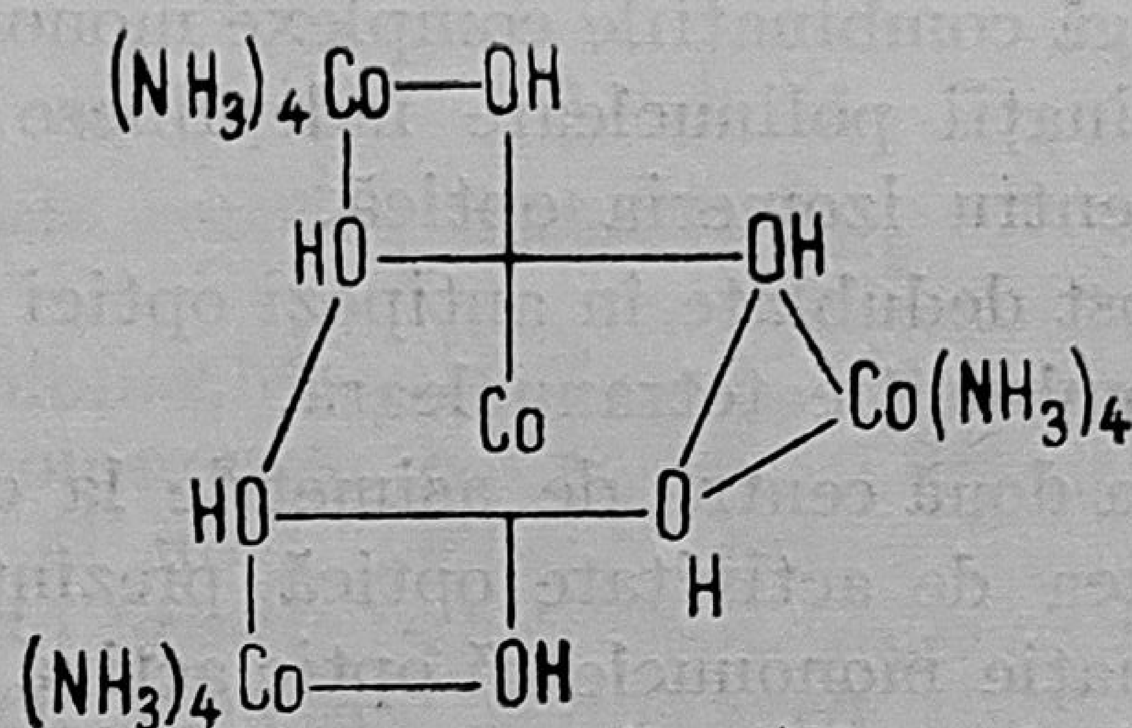
Au fost izolate toate formele stereoizomere ale bromurii combinaţiei indicate mai sus. Acestea se deosebesc între ele atît prin culoare cît şi prin forma cristalină.

În scopul de a arăta că activitatea optică în aceste sisteme nu este datorată prezenţei atomilor de carbon, Werner a preparat şi a reuşit să re-

zolve în antipozi optici o combinaţie complexă tetranucleară care se caracterizează prin faptul că este o combinaţie pur anorganică:

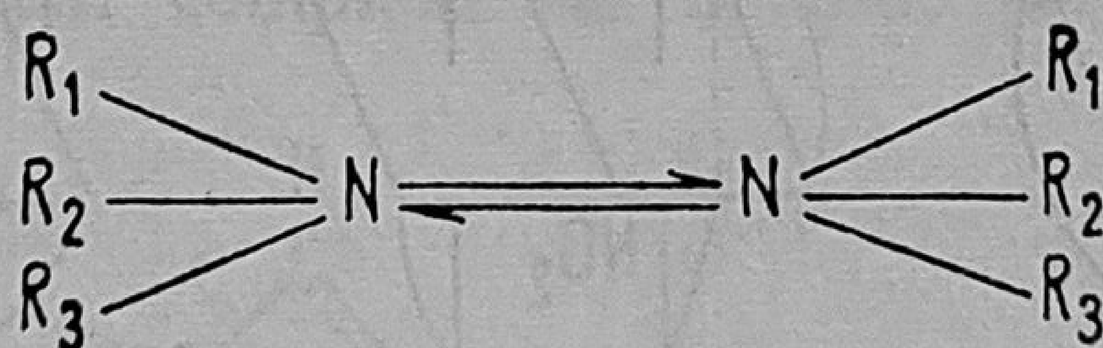


Din punct de vedere structural, această combinaţie poate fi reprezentată ca o îmbinare de patru octaedre, în care octaedrul central este legat de cei trei octaedri laterali prin intermediul unei muchii comune, grupele de legătură fiind grupele OH:



c. ASIMETRIA ATOMULUI DONOR

Încercările efectuate în scopul de a rezolva molecule disimetrice ca amine terţiare de tipul $NR_1R_2R_3$, care au azotul trigonal ca singur centru de asimetrie, au rămas fără rezultat. Acest lucru a fost atribuit unui proces de inversie rapidă:

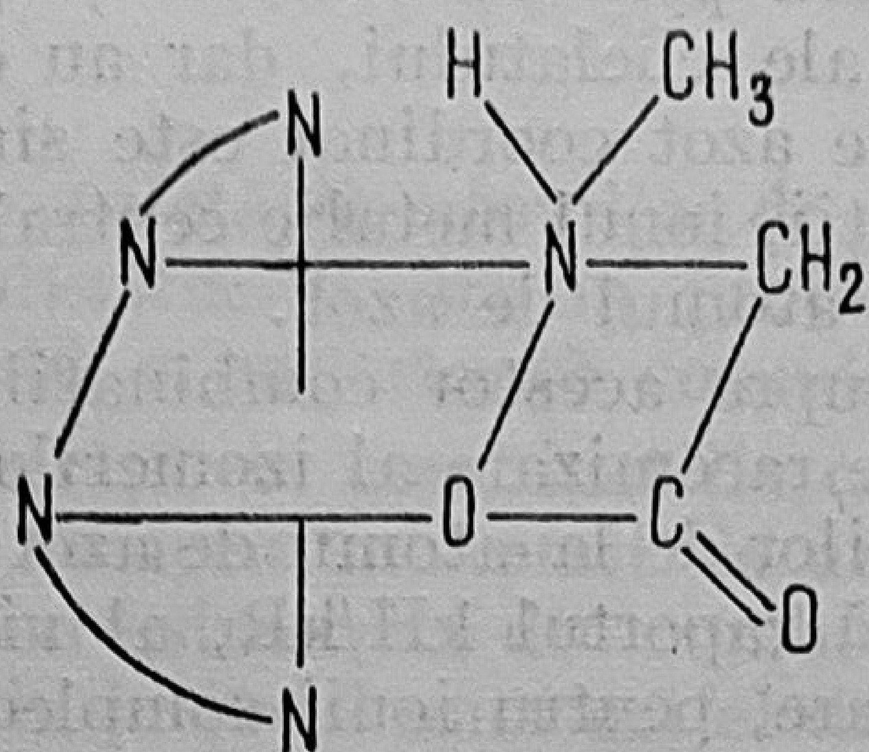


Recent s-a stabilit că protonii legaţi de azot în ionii NH_4^+, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$ şi $(CH_3)_3NH^+$ sînt labili faţă de schimbul cu protoni.

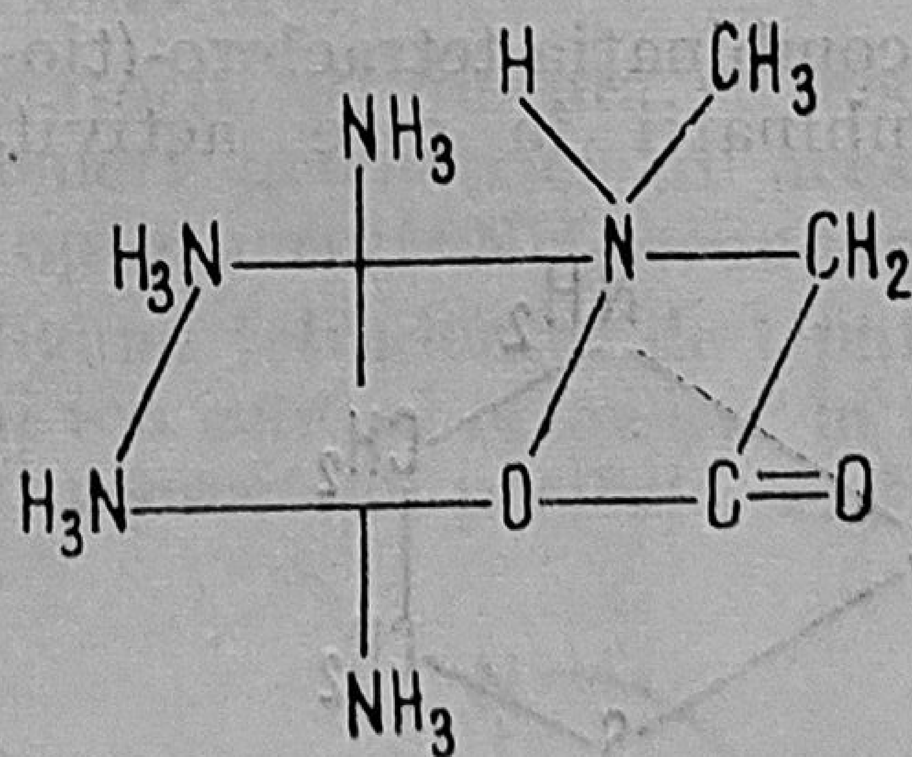
Datorită acestui fapt, deşi azotul tetraedric al unei amine terţiare asimetrice protonate (de exemplu, al unor săruri de amoniu cuaternar $R_1 R_2 R_3NH^+$) este lipsit de perechea neparticipantă de electroni, responsabilă pentru inversia rapidă menţionată, aciditatea şi labilitatea unor astfel de ioni explică lipsa de stabilitate optică a acestor compuşi. Cu toate acestea s-a constatat că înlocuirea unuia din substituenţii alchil la ionul amoniu cuaternar, printr-un ion metalic, de exemplu, cobalt trivalent reduce într-o mă-

sură considerabilă viteza de schimb a protonului de la azot. Astfel, de exemplu, s-a stabilit că $t_{1/2}$, pentru deuterarea ionului $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, în soluție de concentrație 1M în ioni D^+ este circa 10^6 minute. Aceasta reprezintă deci o cale de a stabiliza protonul la un atom de azot asimetric, și prin urmare de a face posibilă dedublarea aminelor secundare coordinate.

Posibilitatea dedublării unei sări de amoniu cuaternar, în care unul din substituenți să fie un ion metalic, a fost întrezărită încă de Meisenheimer și colaboratori în 1924. Acești cercetători au pretins că au rezolvat ionul $[Coen_2sarcosin]^{2+}$, cu structura indicată mai jos, în care atît ionul metalic central cît și atomul de azot sînt asimetrici. Cu toate acestea



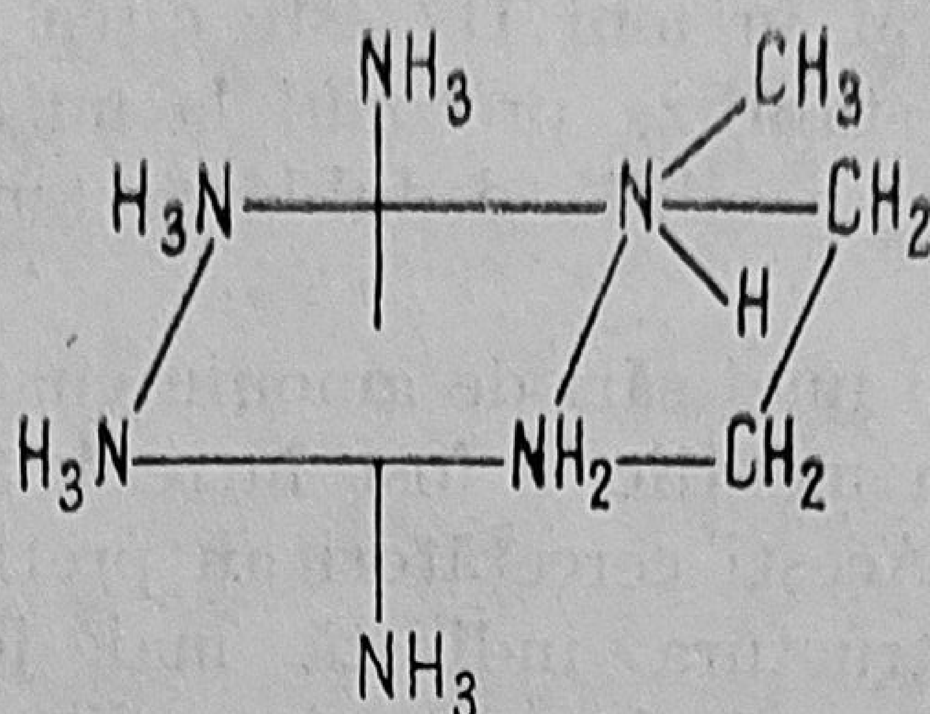
rezultatele obținute de acești autori, referitoare la comportarea izomerilor studiați, nu au putut fi reproduse. Ceea ce complică situația în sistemul $[Coen_2(sarcosin)]^{2+}$ este prezența a două centre de asimetrie. Sargeson și colaboratorii [8] rezolvă ionul complex $[Co(NH_3)_4CH_3NHCH_2COO]^{2+}$ cu structura:



în care singura sursă de activitate optică este atomul de azot asimetric coordinat la ionul de cobalt. Ei stabilesc de asemenea că raportul vitezei de schimb a hidrogenului, la viteza de racemizare este ~4000.

Sargeson și colaboratorii [9] au rezolvat de asemenea în formele lui optic active, un alt ion complex de același tip general, și anume: ionul

$[Co(NH_3)_4(N-Meen)]^{3+}$ în care N—Meen=N-metiletilendiamina cu structura:

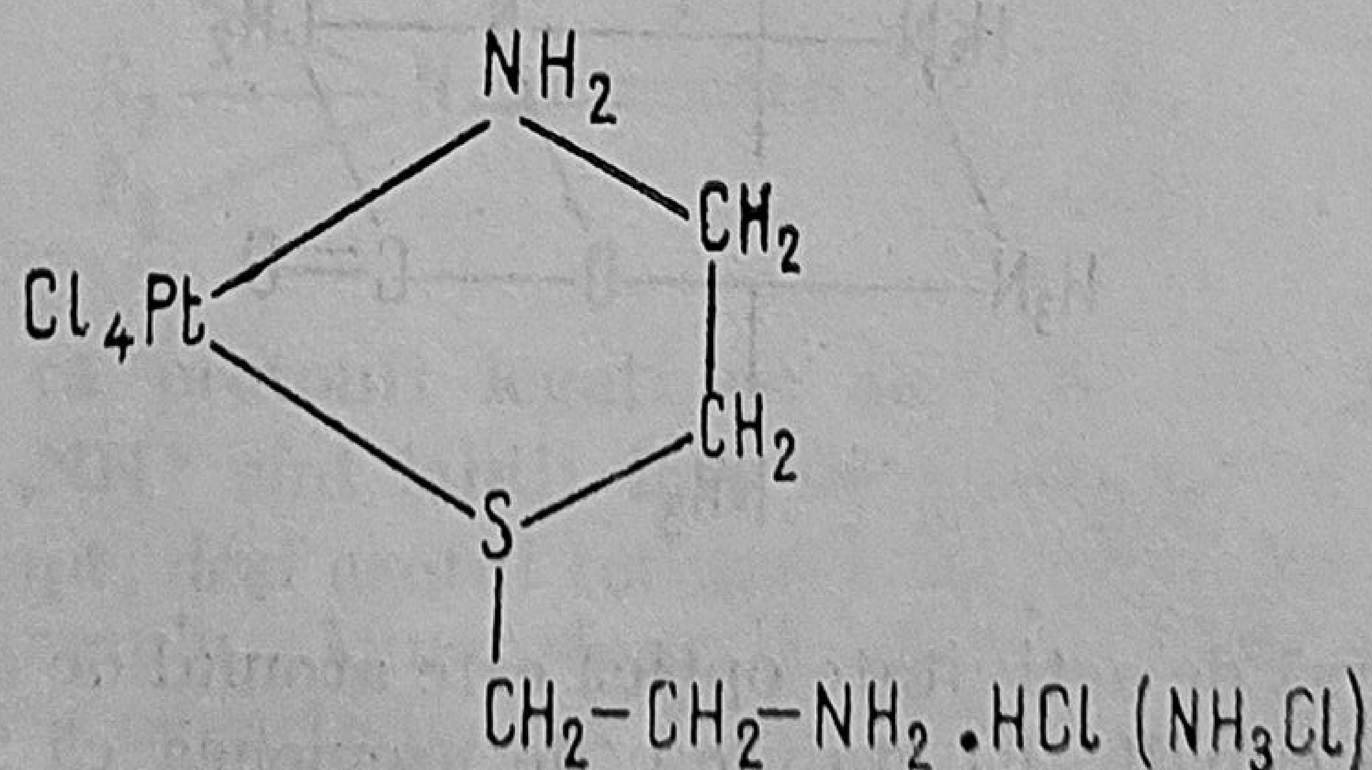


Cele două combinații diferă prin sarcina lor și prin proprietățile conformaționale și electronice ale chelatului, dar au o proprietate comună, și anume aceea că atomul de azot coordinat este singura sursă de activitate optică. În aceste combinații, ionul metalic central acționează numai ca un substituent cromoforic la atomul de azot.

Cercetările efectuate asupra acestor combinații au urmărit pe lîngă rezolvarea lor și procesul de racemizare al izomerilor optic activi ca și reacțiile de schimb ale protonilor de la atomii de azot asimetrici coordinați. În felul acesta s-a stabilit că raportul kH/kR, al vitezelor de schimb a protonului kH și de racemizare, pentru ionii complecși indicați mai sus ca și pentru ionii trans $[Co(N-Me\ en)_2\ (NO_2)_2]^+$ și trans-$[Co(N-EtOHen)_2\ (NO_2)_2]^+$ (N—EtOHen=N—(2—hidroxietil)entilendiamină) variază între 3500 și 125 000, ceea ce arată că perechea de electroni neparticipantă a bazei conjugate a complexului își păstrează poziția, cea mai mare parte din timp.

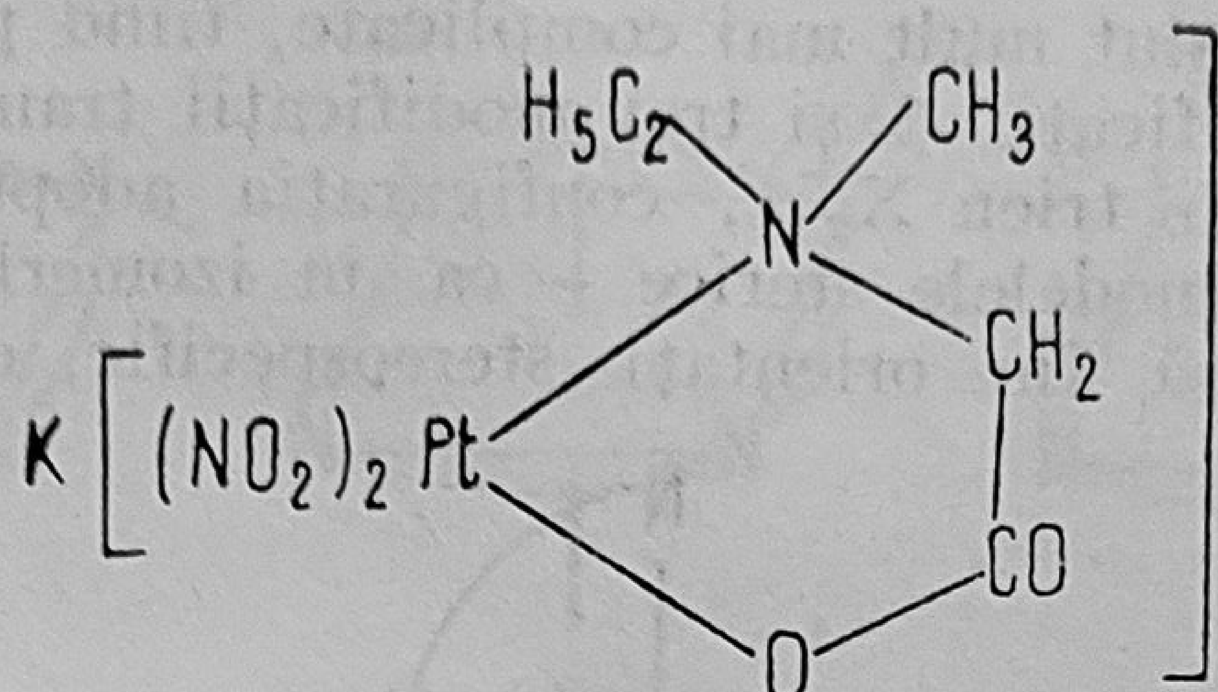
Se cunosc și alte cazuri, în care un atom donor al unei molecule poate deveni asimetric, în urma coordinării moleculei respective la un ion metalic central.

Astfel, de exemplu, combinația tetracloro-(tio-dietilendiamina) Pt (IV) este exemplul unei combinații în care activitatea optică este atri-



buită unui astfel de efect; prin coordinare, atomul de sulf al moleculei ligandului devine asimetric. Mann a reușit să rezolve această combinație în antipozi optici.

În același mod, prin rezolvarea în antipozi optici a sării de potasiu a ionului dinitro—(N-metil-N-etil glicina)Pt(II), Kuelber și Bailar (10) au demonstrat existența în această combinație a unui atom de azot asimetric, optic activ.



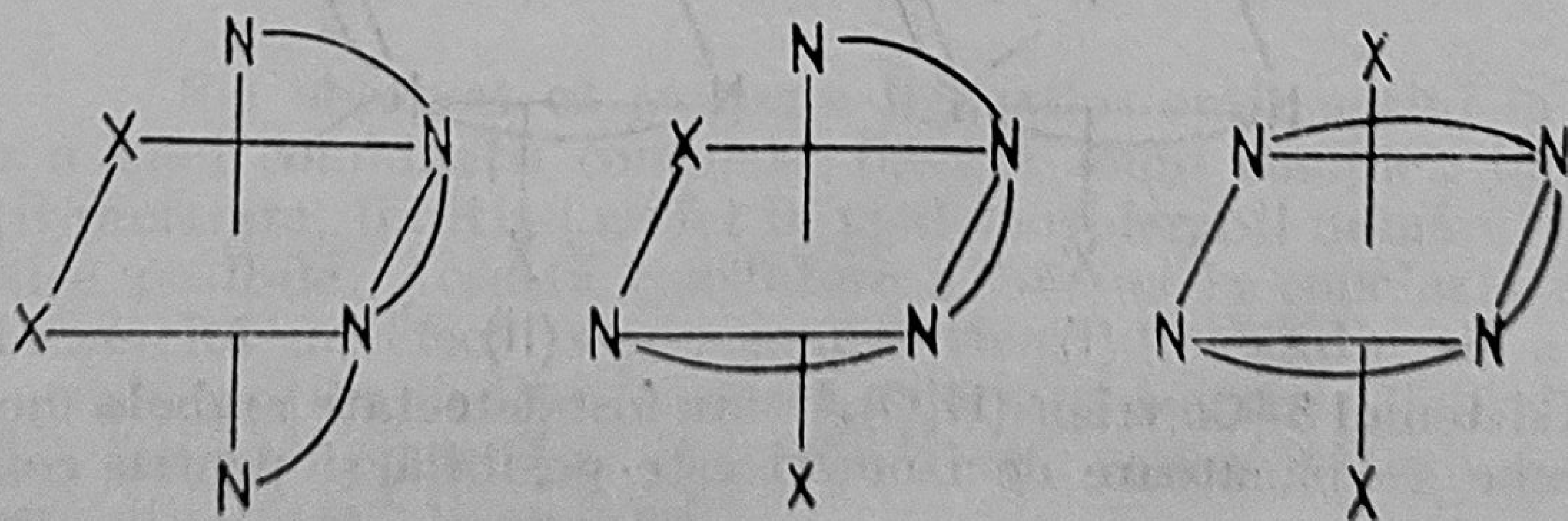
Stabilitatea optică și proprietățile atomilor de azot asimetrici coordinați, pentru care unul din substituenți este un proton practic inert la schimb în aceste condiții, prezintă o importanță considerabilă.

Datorită acestor proprietăți, în combinațiile complexe de tip chelat, în care se formează cicluri adiacente, atomii de azot prezintă o comportare analogă atomilor de carbon asimetrici din combinațiile organice cu cicluri asemănătoare. Configurația în jurul unor astfel de centre de azot asimetric poate să introducă posibilități suplimentare de izomerie și poate orienta stereochimia rearanjărilor în timpul reacțiilor la care participă aceste combinații. Acesta este un principiu general, care poate fi aplicat în mare măsură la combinațiile complexe conținînd ca ligand amine polidentate ca, de exemplu, dietilentriamină și trietilentetramina.

Deși combinațiile complexe de forma [Co trien $Cl_2]^+$ au fost preparate și studiate din anumite puncte de vedere, structurile detaliate ale acestor combinații sînt puțin cunoscute.

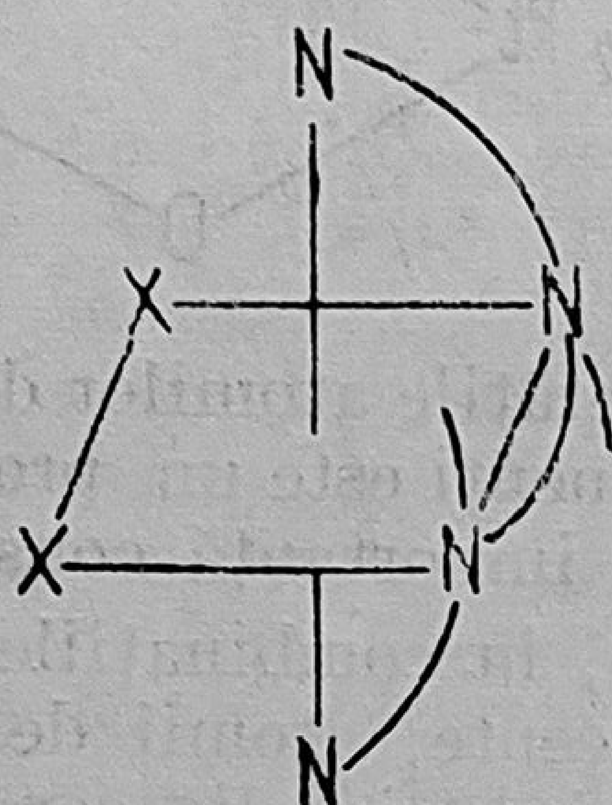
Buckingham și colaboratorii [9] discută stereochimia și rearanjările posibile ale diverșilor izomeri geometrici ai acestei combinații în lumina proprietăților centrilor optic activi NH-secundari ai ligandului coordinat.

După cum se știe un ligand tetradentat de tipul trietilentetraminei poate fi coordinat în jurul unui ion central octaedric în trei moduri diferite, conducînd la cei trei izomeri geometrici posibili, α, β și trans.



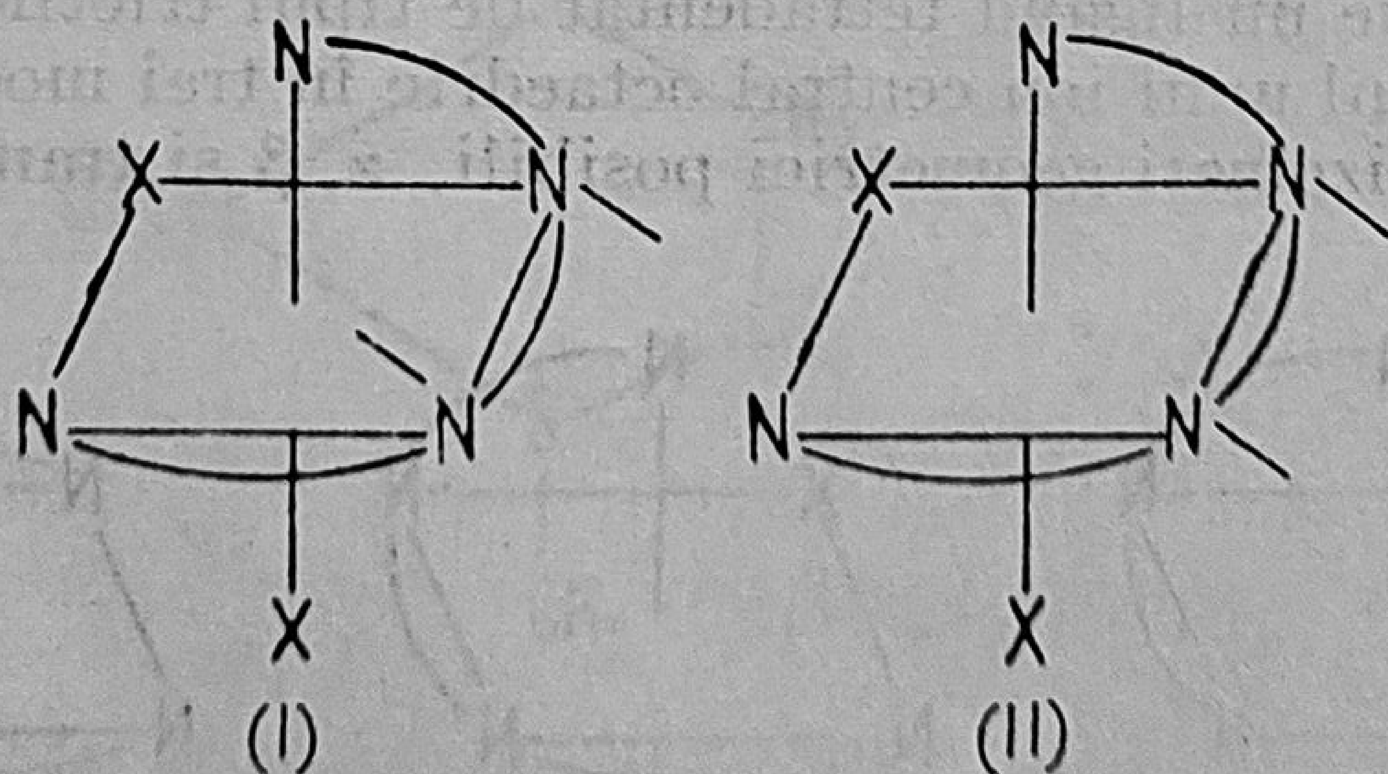
La prima vedere, în cele două configurații cis, ligandul adoptă un aranjament disimetric în jurul ionului central, în timp ce izomerul trans pare să aibă două plane de simetrie. Cu toate acestea dacă se ține seama de faptul că grupările NH-secundare constituie — în sensul celor indicate mai sus, — o sursă secundară de asimetrie, posibilitățile de izomerie în sistemul [Co trien X_2]$^+$ sînt mult mai complicate, fiind posibile două modificații α, patru modificații β și trei modificații trans.

În modificația α-[Co trien X_2]$^+$, configurația adoptată de ligand cere — după cum indică modelele sterice — ca în izomerii *L* și *D*, cei doi atomi de hidrogen să fie orientați stereospecific, după cum se indică



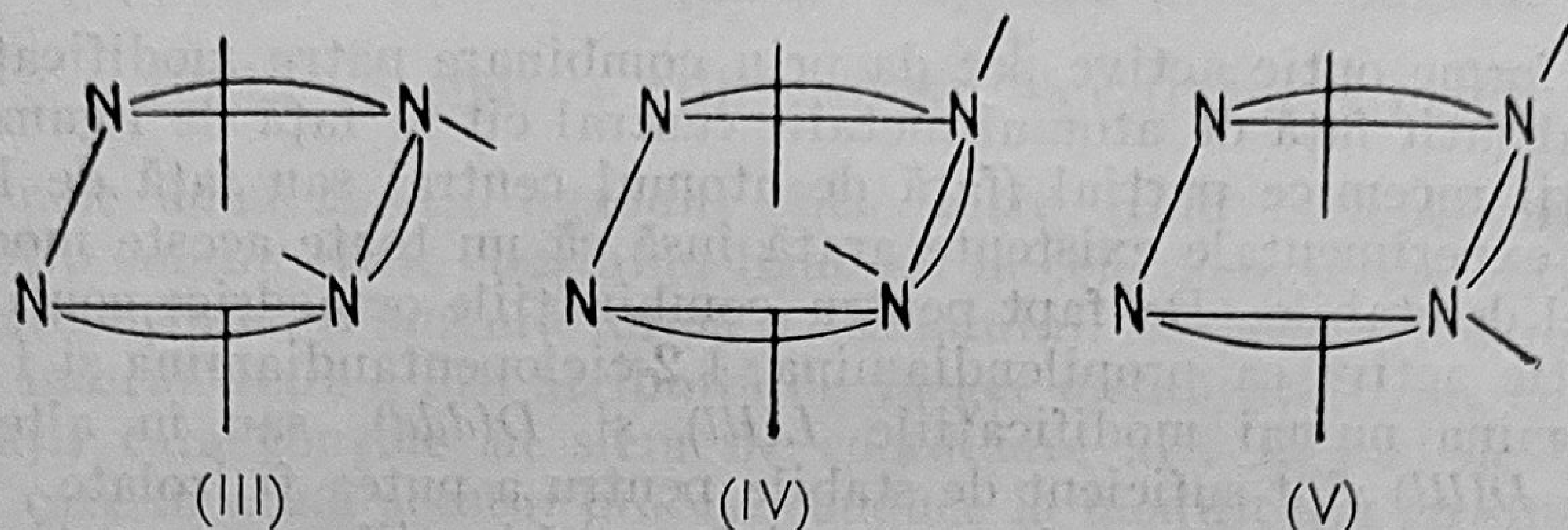
schematic mai sus pentru ionul *L*-α-[Co trien X_2]$^+$. Deoarece în această configurație, stereochimia trigonală a atomilor de azot este fixată prin legarea grupărilor NH_2 terminale, în pozițiile 1 și 6 pot să existe numai doi izomeri, o singură formă dextro și o singură formă levo.

Pentru combinațiile cu configurație β însă, datorită orientării protonului grupării NH-secundare „plane" sînt posibili doi izomeri pentru fiecare configurație a ligandului în jurul ionului metalic central. Cei doi izomeri ai modificației *D*-β-[Co trien X_2]$^+$ sînt reprezentați schematic mai jos (I) și (II). După cum se vede, pentru unul din atomii de azot secundari sînt posibile două aranjamente în timp ce al doilea atom de azot secundar, are aranjamentul trigonal normal, determinat de orientarea substituenților carbonului, și de ionul de cobalt.

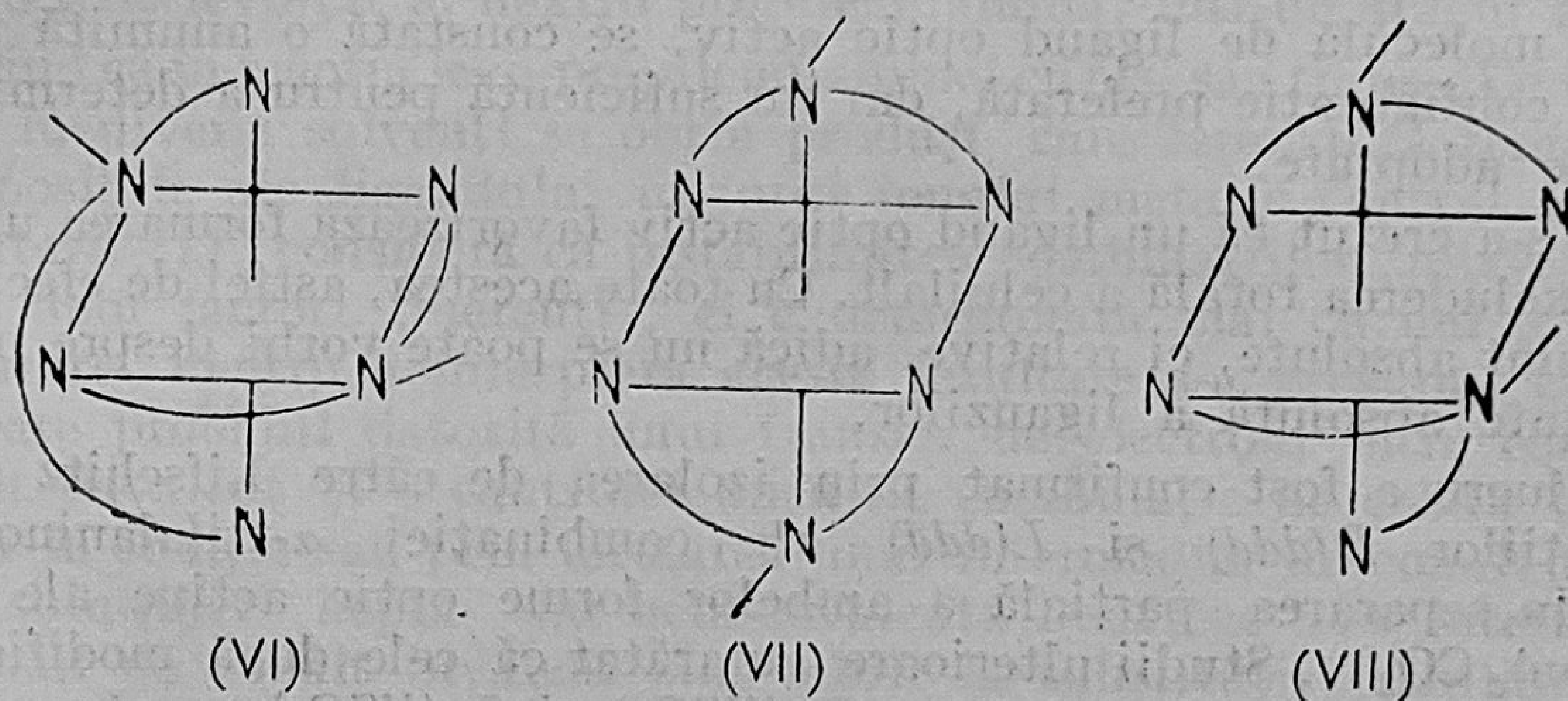


Pentru sistemul β-[Co trien $(H_2O)_2$]$^{3+}$ au fost detectate ambele modificații. O pereche asemănătoare de izomeri este posibilă și pentru configurația *L*-β.

În combinațiile cu structură trans pentru fiecare atom de azot secundar sînt posibile două aranjamente, ceea ce conduce la trei izomeri posibili — — reprezentați schematic în figura de mai jos — levo, mezo și dextro. Autorii menționați mai sus au reușit să prepare o modificație activă a combinației trans$-[CotrienCl_2]^+$.



Această sursă secundară de asimetrie introduce încă un izomer în sistemul $[Co\ dien_2]^{3+}$. Din cele trei posibilități de coordinare ale ligandului dien în jurul ionului central octaedric, numai structura VIII prezintă asimetrie datorită dispoziției liganzilor.

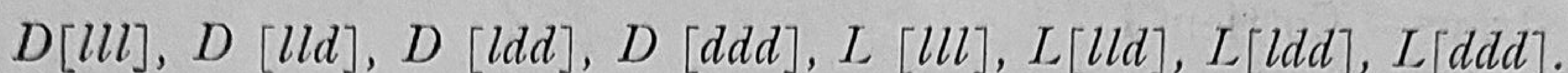


O combinație cu structura VII prezintă un plan de simetrie în timp ce o combinație cu structura VI în care cei trei atomi donori ai moleculei de amină sînt în același plan, poate exista în forme *d* și *l* în virtutea orientării protonilor de la azotul secundar.

d. COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND LIGANZI OPTIC ACTIVI

S-a observat că prezența liganzilor optic activi în sfera de coordinare a unei combinații complexe fixează ionul complex în anumite configurații preferate, limitînd astfel în mod considerabil numărul formelor stereochimice posibile. Această constatare a condus la concluzia că astfel de liganzi exercită un efect steric asupra sferei de coordinație a ionului metalic central, care împiedică formarea celorlalți izomeri. Preferința pentru unul din izomerii optici față de celălalt este cunoscută sub denumirea de „stereospecificitatea" ligandului.

Astfel, de exemplu, pentru o combinaţie complexă octaedrică, conţinînd trei liganzi bidentaţi optic activi, ar fi posibile — însemnînd prin *D* şi *L* semnele rotaţiei combinaţiei ca un întreg, şi prin *d* şi *l*, semnele rotaţiei ligandului — următoarele opt forme stereoizomere:



$$D[lll],\ D\ [lld],\ D\ [ldd],\ D\ [ddd],\ L\ [lll],\ L[lld],\ L[ldd],\ L[ddd].$$

Aceste forme optic active pot da prin combinare patru modificaţii racemice total (atît faţă de atomul metalic central cît şi faţă de liganzi) şi 24 modificaţii racemice parţial (faţă de atomul central sau faţă de liganzi).

Datele experimentale existente arată însă că nu toate aceste modificaţii sînt la fel de stabile. De fapt pentru combinaţiile octaedrice conţinînd liganzi optic activi ca propilendiamina, 1,2-ciclopentandiamina şi 1,2-ciclohexandiamina numai modificaţiile *L*(*lll*) şi *D*(*ddd*), sau în alte cazuri *L*(*ddd*) şi *D*(*lll*) sînt suficient de stabile pentru a putea fi izolate.

Efecte similare au fost observate şi la combinaţiile care conţin numai doi liganzi optic activi. Astfel de la ioni ca cis-$[Co\,pn_2\,Cl_2]^+$ şi cis-$[Cocptn_2\,Cl_2]^+$ sînt cunoscute numai două din cele şase forme posibile, anume *D*(*ll* Cl_2) şi *L*(*dd* Cl_2).

Dacă în sfera de coordinare a unei combinaţii complexe este prezentă numai o moleculă de ligand optic activ, se constată o anumită tendinţă pentru o configuraţie preferată, dar nu suficientă pentru a determina configuraţiile adoptate.

Iniţial s-a crezut că un ligand optic activ favorizează formarea unui izomer cu excluderea totală a celuilalt. Cu toate acestea, astfel de efecte selective nu sînt absolute, ci relative, adică nu se poate vorbi despre o stereospecificitate absolută a liganzilor.

Acest lucru a fost confirmat prin izolarea de către Lifschitz (1925) a modificaţiilor *D(ddd)* şi *L*(*ddd*) ale combinaţiei α-tri(alanino)Co(III) ca şi prin separarea parţială a ambelor forme optic active ale ionului $[Co(1-pn)_2\,CO_3]^+$. Studii ulterioare au arătat că cele două modificaţii ale acestei combinaţii reprezentate ca D-(*ll*CO_2) şi L-(*ll*CO_3) se găsesc într-un echilibru care prin şedere în soluţie se deplasează către modificaţia D-(*ll*CO_3).

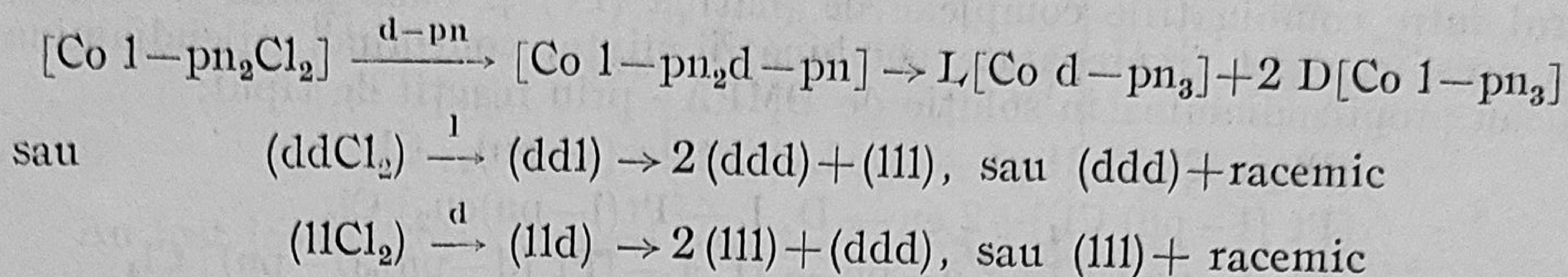
Dwyer şi colaboratorii [13] au izolat de asemenea combinaţiile *D*- şi *L*-$[Co(l\text{-}pn)_3]\,J_3$ şi *D*- şi *L*-$[Pt(l-pn)_3]Cl_4$, ambele sisteme considerate iniţial ca stereospecifice în mod absolut.

Pentru combinaţiile de cobalt s-a stabilit — pe baza curbelor de dispersie — configuraţii, care sînt în acelaşi raport una faţă de alta ca şi acelea ale modificaţiilor D şi L-$(Co\,en_3]Cl_3$ şi prin urmare nu este vorba de o izomerie determinată de poziţia relativă a grupării metil, în aceeaşi configuraţie optică.

Aceste rezultate conduc la concluzia că, în aceste sisteme, stereospecificitatea nu este un fenomen absolut, ci se reflectă în faptul că un izomer predomină faţă de celălalt.

În sprijinul unei stereospecificităţi absolute au fost aduse şi alte argumente. Pentru a explica natura produşilor obţinuţi în diverse reacţii chimice,

cercetările efectuate în acest sens au presupus existența unor procese de disproporționare. În acest mod s-a explicat faptul că în reacții ca:



$$[\mathrm{Co\ 1{-}pn_2Cl_2}] \xrightarrow{\mathrm{d-pn}} [\mathrm{Co\ 1{-}pn_2d{-}pn}] \rightarrow \mathrm{L[Co\ d{-}pn_3]} + 2\,\mathrm{D[Co\ 1{-}pn_3]}$$

sau $$(\mathrm{ddCl_2}) \xrightarrow{\mathrm{l}} (\mathrm{ddl}) \rightarrow 2\,(\mathrm{ddd}) + (\mathrm{lll}),\ \text{sau}\ (\mathrm{ddd}) + \text{racemic}$$

$$(\mathrm{llCl_2}) \xrightarrow{\mathrm{d}} (\mathrm{lld}) \rightarrow 2\,(\mathrm{lll}) + (\mathrm{ddd}),\ \text{sau}\ (\mathrm{lll}) + \text{racemic}$$

(în ultimele două reacții ligandul optic activ fiind ciclopentandiamina) nu se obțin combinațiile conținînd ligandul în cele două forme optic active, ci acelea conținînd o singură formă a ligandului. Disproporționarea combinațiilor intermediare a fost atribuită de Jaeger instabilității inerente a unei combinații care conține în sfera de coordinare atît liganzi dextro cît și levo, și care în urma acestui proces, conduce la modificația cu simetria cea mai înaltă posibilă.

Cu toate acestea, Dwyer și Sargeson [11] au reușit să obțină combinațiile D-$[\mathrm{Pt(1{-}pn)_2(d{-}pn)}]\ \mathrm{Cl_4}$ și L$-[\mathrm{Pt(1{-}pn)_2(d{-}pn)}]\mathrm{Cl_4}$, care o dată formate sînt foarte stabile, ca și combinații stabile de forma $[\mathrm{Co(pn)_3}]^{3+}$, conținînd atît levo cît și dextro propilendiamina, într-un singur ion.

Stabilind că în reacția levo-propilendiaminei cu cis- sau trans- $[\mathrm{Co\ en_2Cl_2}]\mathrm{Cl}$ racemic în diverși solvenți se obțin produși care reprezintă toate combinațiile posibile ale ligandului în jurul ionului metalic central, Dwyer și colaboratorii [11] consideră că instabilitatea combinațiilor „mixte“ nu este datorită unor factori „inerenți“, ci e determinată mai curînd de metoda de preparare. Pentru a interpreta aceste rezultate s-a presupus că dismutația apare probabil datorită unui transfer de electroni între combinația de cobalt trivalent și o cantitate mică de combinație de cobalt bivalent, existentă în soluție sau prin formarea unui intermediar de cobalt trivalent de tip „spin-liber“ hepta- sau octa-covalent. Deoarece atît intermediarul cît și ionul de cobalt bivalent sînt labili la substituție, echilibrul între speciile de cobalt trivalent inerte și baze s-ar putea stabili astfel repede.

Sargeson [12] consideră că este posibil că aceste combinații complexe „mixte“ ale lui Jaeger să conțină un amestec din toți compușii posibili, care conduce la analiză corectă numai din cauza stoichiometriei amestecului de reacție.

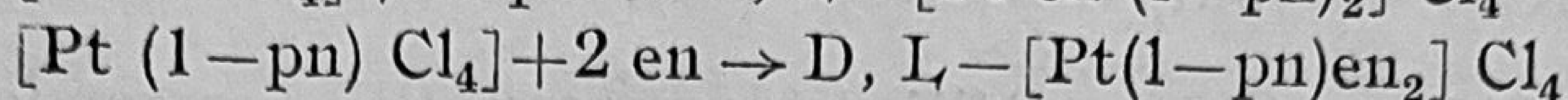
Cristalizarea fracționată, analiza, s-au chiar rezolvarea, nu sînt întodeauna suficiente pentru a confirma compoziția acestor compuși sau izomeri.

De exemplu, produsul obținut prin reacția *d*-propilendiaminei cu *cis*-$[\mathrm{Co\ en_2\ Cl_2}]\ \mathrm{Cl}$ poate fi rezolvat cu ajutorul *d*-tartratului, iar compoziția diastereo-izomerului cel mai puțin solubil rămîne neschimbată chiar după mai multe recristalizări. Iodura obținută de la acest diastereoizomer de asemenea nealterabilă prin recristalizare are compoziția aparentă $[\mathrm{Co\ en_2\ d{-}pn}]\ \mathrm{J_3 \cdot H_2O}$. „Izomerul“ este de fapt un amestec de D-$[\mathrm{Co\ en_3}]\mathrm{J_3 \cdot H_2O}$ și D-$[\mathrm{Co(d{-}pn)_3}]\mathrm{J_3 \cdot H_2O}$. Deoarece cele două substanțe formează o soluție solidă, separarea lor prin cristalizare este practic imposibilă [11].

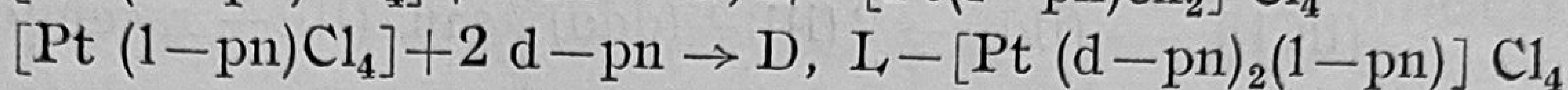
Datorită faptului că platina bivalentă nu este labilă la substituție, cum este cobaltul bivalent, iar cantitatea acesteia nu este importantă, echilibrul între combinațiile complexe de platină (IV) și bază poate fi evitat. În acest caz pot fi preparate combinații mixte, conținînd etilendiamina și/sau propilendiamina în soluție de DMFA - prin reacții de tipul:



$$[Pt\ en\ Cl_4]+2l\text{-}pn \rightarrow D,\ L-[Pt\ en\ (l-pn)_2]\ Cl_4$$



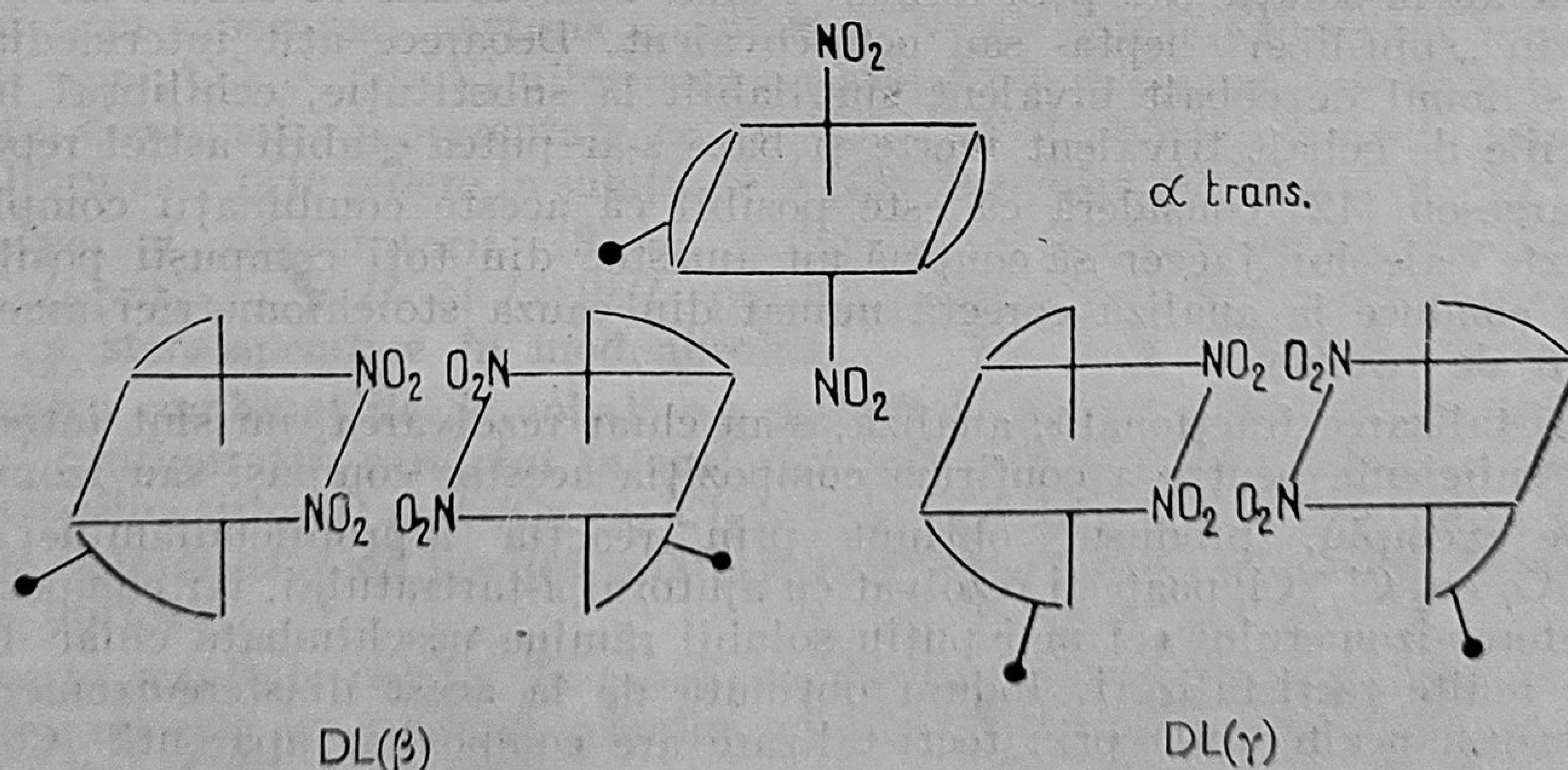
$$[Pt\ (l-pn)\ Cl_4]+2\ en \rightarrow D,\ L-[Pt(l-pn)en_2]\ Cl_4$$



$$[Pt\ (l-pn)Cl_4]+2\ d-pn \rightarrow D,\ L-[Pt\ (d-pn)_2(l-pn)]\ Cl_4$$

Prin rezolvarea acestor combinații se obțin numai izomerii așteptați. Toate aceste combinații sînt extrem de stabile, nu suferă racemizarea, izomerizarea sau dismutația nici în soluții alcaline sau acide diluate la fierbere. Compoziția izomerică pare să depindă numai de viteza de formare a izomerilor din substanța inițială [Pt B Cl_4] și baza respectivă.

Dacă ligandul optic activ este o moleculă asimetrică cum este propilendiamina, datorită existenței izomerilor de poziție, numărul total de izomeri teoretic posibili crește într-o măsură considerabilă. Dacă toți izomerii — optici și de poziție — prevăzuți pentru astfel de combinații și toți racemații totali și parțiali ar putea fi obținuți, chimia acestor combinații ar fi foarte complicată. Singura dovadă de izomerie atribuită poziției grupării metil a moleculei de propilendiamină este aceea semnalată de Werner și Smirnoff în combinația cis-[Co en pn$(NO_2)_2$] X. Deoarece molecula de propilendiamină, $NH_2(CH_3)CHCH_2NH_2$, nu este simetrică, în combinația cu configurație cis, ea se poate coordina în două moduri diferite, conducînd la doi izomeri (β și γ). Fiecare din acești izomeri poate exista în modificațiile dextro și levo. Posibilitățile de izomerie pentru această combinație sînt reprezentate schematic mai jos (gruparea metil este indicată prin simbolul ●):



Pe lîngă faptul că este nesimetrică, propilendiamina conține un atom de carbon asimetric și poate exista atît în modificație levo cît și dextro, ceea

ce face ca numărul izomerilor indicați mai sus să se dubleze, și anume:

$$(\alpha)\begin{cases}[d-pn]\\ [l-pn]\end{cases}\qquad (\beta)\begin{cases}D-[d-pn]\\ D-[l-pn]\\ L-[d-pn]\\ L-[l-pn]\end{cases}\qquad (\gamma)\begin{cases}D-[d-pn]\\ D-[l-pn]\\ L-[d-pn]\\ L-[l-pn]\end{cases}$$

Au fost izolați toți izomerii prevăzuți pentru această combinație.

2. METODE DE DEDUBLARE

Realizarea condițiilor de simetrie, necesare pentru apariția izomeriei optice într-o combinație complexă, nu este suficientă pentru obținerea izomerilor optici în stare pură. Deoarece enantiomerii sînt foarte asemănători din punctul de vedere al proprietăților lor fizice și chimice și deoarece în reacțiile chimice cele două modificații se produc întotdeauna în cantități egale, sînt necesare tehnici speciale pentru obținerea lor în stare pură.

Aplicarea acestor tehnici, adică posibilitatea de a obține, într-un caz particular dat, cei doi antipozi optici depinde de stabilitatea racemicului. Dacă compusul racemic este relativ inert, adică dacă nu suferă ușor procese de substituție, acesta va fi rezolvabil; dacă însă acesta este labil, posibilitatea de disociere poate împiedica o dedublare în modificațiile dextro și levo. Printre astfel de specii labile trebuie considerate, în special, combinațiile conținînd anionul $C_2O_4^{2-}$, ale elementelor aluminiu, galiu și fier, și anume: $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$ și $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$.

Primele metode de dedublare în antipozi optici, aplicate la combinațiile complexe sînt metodele generale de dedublare indicate de Pasteur, și anume:

— metoda dedublării spontane;
— metoda dedublării biochimice;
— metoda dedublării chimice.

Ulterior au fost dezvoltate și aplicate o serie de alte metode, care vor fi expuse pe scurt în cele ce urmează.

Metoda dedublării spontane se bazează pe diferența între formele cristaline ale celor doi antipozi optici. Dacă cristalele acestora sînt destul de mari și bine formate, ele pot fi separate în mod mecanic.

Separarea mecanică a antipozilor optici așa cum a fost folosită de Pasteur, pentru separarea modificațiilor dextro și levo ale tartratului de sodiu și amoniu a fost însă puțin folosită în cazul combinațiilor complexe. Pentru realizarea unei dedublări pe această cale, combinația respectivă trebuie să cristalizeze din soluție sub forma unui amestec racemic și nu sub forma unui compus racemic sau soluție solidă, de asemenea cristalele trebuie să aibă fețe hemiedrice, prin care să fie recunoscute. Prin această metodă a fost rezolvată combinația $K_3[Co(C_2O_4)_3]$.

Conversia la diastereoizomeri (metoda dedublării chimice). Dintre metodele disponibile pentru rezolvarea combinațiilor complexe optic active cea mai importantă din punct de vedere practic și cea mai larg întrebuințată este aceea care constă în conversia modificației racemice la diastereoizomeri prin tratare cu o substanță optic- activă.

Diastereoizomerii astfel formați sînt apoi separați prin diverse metode, cum sînt: cristalizarea sau precipitarea fracționată, extracția sau separarea cromatografică. Rezolvarea cationilor complecși este realizată prin folosirea anionilor optic activi ca acid d-tartric și sărurile lui ca și derivați ai acizilor d-camforsulfonic și d-bromocamforsulfonic, pe cînd pentru anionii complecși se întrebuințează baze optic active, ca: stricnina, brucina și cinconina.

Astfel, de exemplu, o combinație racemică de forma generală (l, d) (A) Cl, tratată cu sarea de argint a unui anion optic activ reprezentată ca Ag(l)B, poate fi ușor convertită la perechea de diastereoizomeri (d)(A)(l)(B) și (l)(A)(l)(B).

Datorită faptului că aceștia nu sînt ei înșăși antipozi optici pot avea proprietăți suficient de diferite care să permită separarea lor.

Metoda, în mod frecvent folosită pentru separarea diastereoizomerilor, este cristalizarea fracționată, care se bazează pe solubilitatea diferită a acestora.

Pe lîngă substanțele optic active indicate mai sus, la rezolvarea unui racemic, pot fi folosiți chiar ioni complecși optic activi stabili. Dwyer și Sargeson [13] au observat că la adăugarea unei soluții apoase alcoolice de L-$[Ni(phen)_3]^{2+}$ la o soluție apoasă de $K_3[Co(C_2O_4)_3]$, se depune imediat K-L-$[Ni(phen)_3]$-D-$[Co(C_2O_4)_3]$ H_2O. Agentul de dedublare — cationul complex de nichel — poate fi eliminat prin tratarea diastereoizomerului astfel separat cu iodură de potasiu și apă oxigenată.

În acelaşi mod au fost rezolvați ionii $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ și $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$.

În unele cazuri speciale, unul din antipozi formează cu agentul de rezolvare un diastereoizomer foarte greu solubil, în timp ce celălalt diastereoizomer este foarte solubil. În asemenea cazuri, separarea completă poate fi efectuată printr-o singură precipitare. Un astfel de exemplu este folosirea d-tartratului de antimonil la rezolvarea combinațiilor de tipul $[M(phen)_3]^{2+}$ (unde M^{II}=Fe, Ru, Os, Ni).

Pentru ca rezolvarea să fie completă este necesară îndepărtarea agentului de dedublare, operație prin care se realizează conversia diastereoizomer — enantiomer. Îndepărtarea agentului de dedublare se poate realiza în diferite moduri, în funcție de proprietățile combinației individuale, ca și de acelea ale agentului de dedublare. O metodă comodă este separarea prin precipitare, care poate fi realizată la temperaturi joase. În alte cazuri, cînd acest lucru nu e posibil, se poate deplasa agentul de dedublare cu ajutorul unei soluții alcoolice acide sau bazice.

De exemplu, metoda folosită pentru diastereoizomerii cu stricnină sau chinină constă în a măcina produsul solid cu iodură de potasiu sau perclorat de sodiu și de a extrage sarea anionului complex cu apă,

iodura sau percloratul alcaloidului fiind greu solubile. Îndepărtarea agentului de dedublare poate fi realizată şi folosind răşini schimbătoare de ioni.

Adsorbţia specifică pe adsorbanţi optic activi. Singura metodă generală pentru rezolvarea combinaţiilor complexe neionice este probabil aceea care se bazează pe folosirea adsorbţiei selective. În astfel de procese de dedublare au fost folosiţi mai ales doi adsorbanţi, şi anume cuarţul şi amidonul. În nici un caz însă nu s-a observat o rezolvare completă.

Prin metoda adsorbţiei diferenţiale, a antipozilor pe cuarţ optic activ, au fost rezolvate multe combinaţii complexe, atît din categoria neelectroliţilor cît şi din categoria electroliţilor.

Activitate configuraţională

Pe baza cercetărilor efectuate, Dwyer şi colaboratorii [14] ajung la concluzia că un electrolit ca azotitul de sodiu adăugat la soluţia, conţinînd o pereche de ioni enantiomeri, alterează în aceeaşi măsură activitatea fiecăruia. Un electrolit care conţine un ion optic activ, exercită însă efecte uşor diferite asupra celor doi ioni enantiomeri.

Dwyer a numit acest efect „activitate configuraţională". Esenţa acestei „activităţi configuraţionale" constă în faptul că într-o înconjurare asimetrică, coeficienţii de activitate ai izomerilor optici vor fi diferiţi datorită diferenţei în interacţia lor, cu aceeaşi înconjurare asimetrică.

Cu alte cuvinte, presupunînd că enantiomerii manifestă cîmpuri electrice care se găsesc în raport obiect-imagine în oglindă, efectul activităţii configuraţionale poate fi atribuit interacţiilor diferite ale cîmpurilor electrice ale formelor dextro şi levo — ale perechii de enantiomeri — cu cîmpul ionului optic activ adăugat.

Această diferenţă de activitate se poate manifesta în două moduri: *a)* ca diferenţă de solubilitate şi *b)* ca o deplasare a echilibrului între izomerii levo şi dextro. Efectul de solubilitate a fost folosit pentru rezolvarea unor combinaţii complexe. Astfel, de exemplu, Dwyer a constatat că solubilitatea modificaţiilor dextro şi levo ale combinaţiei $[Ru(phen)_3](ClO_4)_2$ este diferită în soluţii diluate de d-bromocamfor sulfonat de amoniu sau d-tartrat de sodiu şi potasiu.

Un efect asemănător a fost observat şi pentru combinaţiile $[Ni(dipy)_3]J_2$ şi $[Co(acac)_3]$.

Acest efect de solubilitate a fost folosit şi la rezolvarea unor racemici în prezenţa unui ion complex ca ion optic activ. Astfel dacă la soluţia conţinînd combinaţia $[Co\ en_2C_2O_4]^+$ în prezenţă de D-$[Co\ en_3]$ $(OAc)_3$ se adaugă treptat bromură de potasiu, se realizează precipitarea fracţionată a combinaţiei $[Co\ en_2(C_2O_4)]Br$. Prima fracţiune conţine 90% D-$[Co\ en_2(C_2O_4)]Br$, optic pură, fracţiunile următoare sînt toate levo. Alţi ioni optic activi ca

d-tartratul de antimonil, d-bromocamfor-sulfonat și *d*-camfor sulfonat, dau rezultate similare, dar mai puțin eficiente decît ionul D-$[Co\,en_3]^{3+}$.

La rezolvarea combinațiilor complexe a fost de asemenea folosit efectul ionului optic activ asupra deplasării echilibrului între izomerii levo și dextro. Astfel, Dwyer și Gyarfas au efectuat o rezolvare parțială a combinațiilor $[Co(acac)_3]$ și $[Cr(acac)_3]$ folosind ionul *D*-$[Co\,en_3]^{3+}$. S-a considerat că în prezența acestui ion, activitatea formei levo a combinațiilor $[M(acac)_3]$ este coborîtă sub aceea a modificației dextro, ceea ce conduce la deplasarea echilibrului, pînă la egalarea activităților. Acest lucru determină un exces din modificația levo, care printr-un tratament convenabil al soluției poate fi făcut să cristalizeze.

Din ideea „activității configuraționale" rezultă și alte tehnici de rezolvare a combinațiilor complexe ca, de exemplu, difuzia diferențială, Astfel s-au stabilit valori diferite pentru coeficienții de difuzie ai modificațiilor dextro și levo ai combinației $[Co\,en_3]Cl_3$.

De asemenea pe baza „activității configuraționale" apare posibilitatea unei separări parțiale ionoforetice a ionilor într-un mediu asimetric, dacă se presupune că acest efect este datorit unei diferențe în asocierea ionilor asimetrici cu mediul activ.

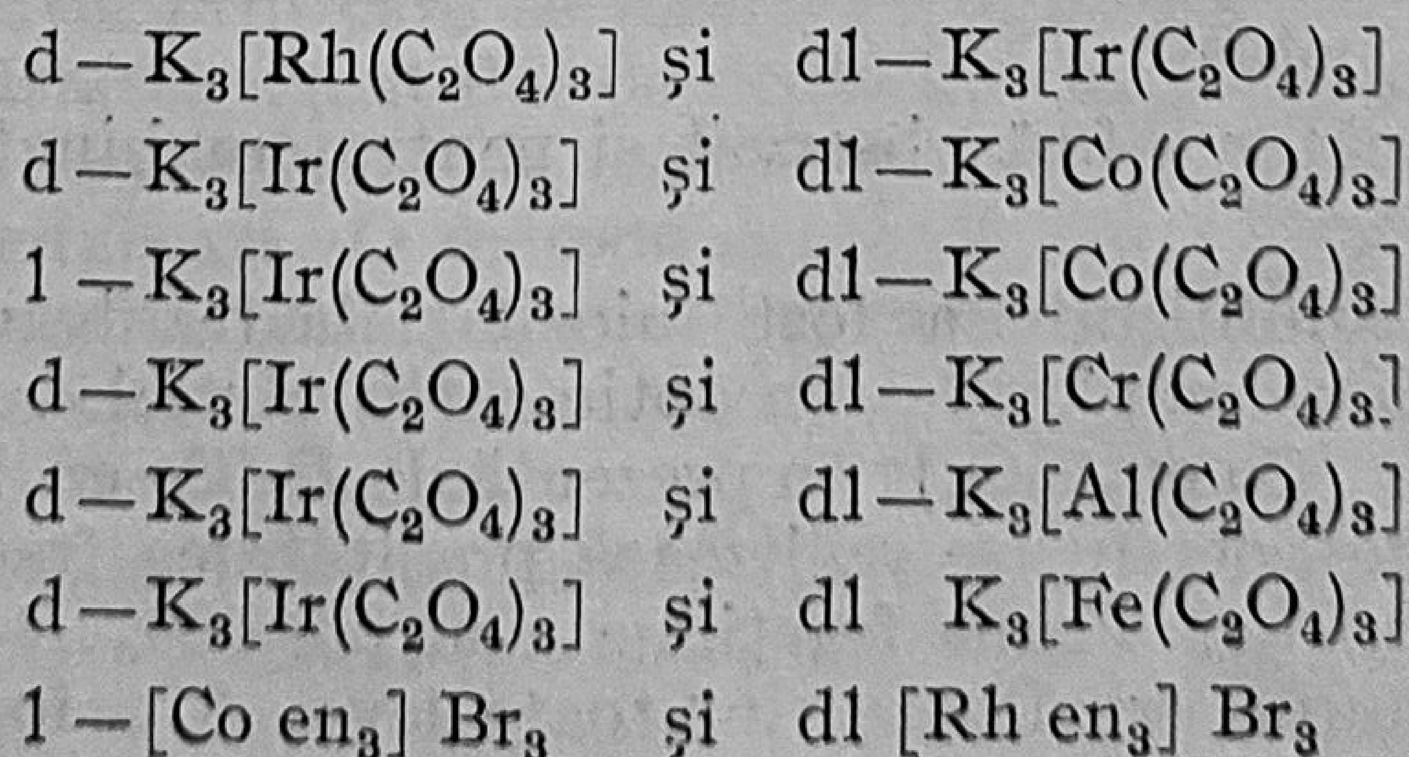
Metoda „racemaților activi". Această metodă se bazează pe faptul că molecule cu configurații optice diferite, se pot asocia chiar dacă nu au compoziții identice. Astfel dacă o sare optic activă $(d)B$ este amestecată cu sarea racemică anologă (l,d)A, izomorfă se separă uneori un racemic „activ" $(l)A\,(d)B$, în timp ce în soluție rămîne un exces de modificație $(d)A$.

Termenul „racemic activ" este folosit datorită faptului că, afară de cazul în care componenții au rotații opuse și egale, un astfel de racemic are o activitate optică care rezultă din compensarea incompletă a rotațiilor, egală aproximativ cu suma algebrică a acestor rotații.

Folosind această metodă, Delèpine (1934) a dedublat un număr mare de combinații complexe izomorfe în special de tipul $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$, unde $M^{III}=$ $=$Co, Rh, Ir, Cr.

Cu toate acestea, metoda este aplicabilă numai dacă componenta mai puțin solubilă este „racematul activ".

Delèpine verifică această idee prin studierea următoarelor sisteme:



$d-K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ și $dl-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$

$d-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $dl-K_3[Co(C_2O_4)_3]$

$l-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $dl-K_3[Co(C_2O_4)_3]$

$d-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $dl-K_3[Cr(C_2O_4)_3]$

$d-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $dl-K_3[Al(C_2O_4)_3]$

$d-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $dl\ K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

$l-[Co\,en_3]\,Br_3$ și $dl\,[Rh\,en_3]\,Br_3$

Cristalizarea preferențială

Principiul acestei metode este asemănător aceluia după care are loc depunerea unei substanțe dintr-o soluție suprasaturată la adăugarea unui cristal din această substanță, sau dintr-o substanță izomorfă. Folosind acest procedeu, Werner și Bosshart au realizat dedublarea combinațiilor $[Co\ en_2C_2O_4]^+$, $[Cr\ en_2C_2O_4]^+$ și $[Co\ en_2(NO_2)_2]^+$. Astfel, dacă la o soluție concentrată de $[Co\ en_2C_2O_4]^+$ racemică, se adaugă un cristal de D-$[Co\ en_2C_2O_4]^+$, se separă modificația D-$[Co\ en_2C_2O_4]^+$, iar în filtrat predomină L-$[Co\ en_2C_2O_4]^+$.

S-a observat că pentru realizarea dedublării unei combinații complexe pe această cale, nu este necesar să se folosească drept cristal de însămînțare un antipod al substanței respective, ci se poate folosi și un cristal al unei combinații izomorfe. Combinațiile $[Co\ en_2\ (NO_2)_2]^+$ și $[Cr\ en_2C_2O_4]^+$ au fost rezolvate, folosind drept cristal de însămînțare D-$[Co\ en_2C_2O_4]^+$.

Sinteze parțial asimetrice

În unele cazuri este posibil de a obține randamente mari dintr-un izomer pe cheltuiala celuilalt, prin prepararea sau izomerizarea unei combinații în prezența agentului de rezolvare. O astfel de sinteză asimetrică a fost observată de Werner la rezolvarea combinației $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ cu ajutorul l-strichninei. Din soluție apoasă el obține diastereoizomerul (l)-(str H)$_3$-(D)-$[Cr\ (C_2O_4)_3]$. Dintr-o soluție alcoolică însă se obține numai diastereoizomerul care conține ionul levo sub forma K(l)-(str H)$_2$-(L)-$[Cr(C_2O_4)_3]$. Astfel, folosind ca agent de dedublare l-strichnina pot fi obținute ambele modificații optice ale ionului complex considerat, în funcție de mediu în care are loc reacția. Această comportare se explică pe baza solubilităților diferite ale diastereoizomerilor în solvenții respectivi ca și a interconversiei rapide a izomerilor. Depunerea unui antipod sub forma sării lui de strichnină determină o deplasare a echilibrului.

Restabilirea acestui echilibru, prin conversia antipodului care formează diastereoizomerul mai solubil, este determinată de labilitatea optică a combinației respective. Depunerea în continuare a antipodului mai puțin solubil și conversia pentru menținerea echilibrului —, a celuilalt antipod explică faptul că se obține numai antipodul puțin solubil. Cu alte cuvinte realizarea unor astfel de sinteze parțial asimetrice sau „transformări asimetrice de ordinul al doilea", cum sînt uneori numite, este condiționată, pe lîngă diferența în solubilitate a diastereoizomerilor, de labilitatea optică a combinației.

În același mod, Dwyer și Gyarfas au dedublat ionul complex $[Fe(phen)_3]^{2+}$. Dintr-o soluție conținînd combinația racemică și un exces de d-tartrat de antimonil, toată combinația se depune sub forma L-$[Fe(phen)_3]$-d-$(SbOC_4H_4O_6)_2$.

Folosind o metodă asemănătoare, au fost obţinute randamente mari în unul din izomeri şi pentru combinaţiile $[Ni(phen)_3]^{2+}$, $[Ni(dipy)_3]^{2+}$ şi $[Fe(dipy)_3]^{2+}$.

Labilitatea optică, necesară aplicării unei astfel de metode poate fi uneori impusă. În aceste cazuri, dedublarea poate fi realizată printr-o combinare asemănătoare a racemizării şi cristalizării selective a unuia din cei doi diastereoizomeri. Astfel după îndepărtarea din soluţie a diastereoizomerului *D*-$[Co\,en_3]Cl$-d-tartrat, precipitat prin adăugarea d-tartratului la soluţia conţinînd $[Co\,en_3]Cl_3$ racemică, poate fi provocată racemizarea izomerului levo, rămas în soluţie prin adăugarea unei sări a cationului complex $[Co\,en_3]^{2+}$. Acest lucru se explică prin faptul că datorită labilităţii ionului complex de cobalt bivalent în soluţie, are loc cu transfer de electroni $[Co\,en_3]^{2+}$ — $[Co\,en_3]^{3+}$, ceea ce conferă o labilitate vizibilă speciilor de cobalt trivalent. Deoarece în urma acestui proces se produce izomer dextro, are loc separarea continuă a diastereoizomerului greu solubil.

f. CONFIGURAŢIA IZOMERILOR OPTICI

Un aspect deosebit de important al stereochimiei combinaţiilor complexe optic active — neîntîlnit la alte combinaţii — este acela referitor la configuraţiile lor relative şi absolute.

Deşi puterea rotatorie a unei substanţe optic active are o contribuţie importantă la rezolvarea unor aspecte ale sterochimiei acestor combinaţii, prin ea însăşi puterea rotatorie, nu permite determinarea configuraţiei acestora. Structura substanţelor optic active, în special a celor organice, a fost dedusă, în general, prin analogie cu molecule, a căror stereochimie a fost determinată faţă de modele de bază. În acest scop au fost folosite degradările chimice, care sînt foarte laborioase. S-au stabilit şi o serie de reguli care să uşureze atribuirea configuraţiei relative ale centrilor asimetrici, cînd degradările sînt dificile s-au imposibile. Aceste reguli trebuie aplicate însă cu mare ateuţie, deoarece ele nu sînt valabile în toate cazurile. Reiese că determinarea configuraţiei substanţelor optic active este o problemă foarte dificilă.

În ceea ce priveşte combinaţiile complexe optic active, nu numai că determinarea configuraţiei lor absolute pe baza consideraţiilor chimice este imposibilă, dar chiar analiza configuraţiei lor relative este dificilă, din cauza inversiilor configuraţionale posibile în timpul unui proces de substituţie.

Calcularea teoretică a puterii rotatorii a unei configuraţii date şi compararea cu valoarea experimentală nu constituie o cale suficient de clară şi sigură. Pe lîngă aceasta, cu excepţia unei lucrări recente a lui Moffitt, în domeniul combinaţiilor complexe nu au fost intreprinse astfel de calcule. Această lucrare consideră puterea optică rotatorie a combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale de tipul $[M(AA)_3]$folosind teoria cîmpului cristalin.

Datorită faptului că metodele cele mai frecvent folosite în atribuirea configuraţiei combinaţiilor complexe optic active se bazează pe

îtudiul unor fenomene ca dispersie rotatorie (DR) şi dicroism circular (DC), sn cele ce urmează vor fi discutate particularităţile importante ale acestor fenomene.

Puterea rotatorie optică a unei substanţe exprimate prin rotaţia ei specifică este definită prin expresia obişnuită $[\alpha]_\lambda^T = 100\ \alpha/lc$, unde α este rotaţia observată în grade, c reprezintă grame de substanţă în 100 ml de soluţie, l lungimea drumului, în dm. Pentru o lungime de undă dată a luminii polarizate $[\alpha]$ este o constantă caracteristică a substanţei, care poate avea valori pozitive sau negative. Pentru compararea puterilor rotatorii ale diferitelor substanţe, mult mai importantă, este rotaţia moleculară $[M]_\lambda^T$, definită prin expresia $[M]_\lambda^T = M\ [\alpha]_\lambda^T/100$, în care M este greutatea moleculară.

S-a constatat că puterea rotatorie a unei substanţe optic active variază cu lungimea de undă, a luminii polarizate, folosită pentru determinarea ei. Acest efect a fost numit dispersie rotatorie optică (D.R.O.). S-a ajuns astfel la concluzia că dispersia rotatorie este o caracteristică mult mai importantă a unei substanţe optic active decît puterea rotatorie determinată la o lungime de undă dată.

Fresnell a atribuit rotaţia optică, indicilor de refracţie diferiţi ai mediului optic activ pentru lumina circular polarizată drept şi stîng:

$$\alpha = (n_l - n_r)^{\pi}/_{\lambda}\ ,$$

unde λ este lungimea de undă a luminii incidente, n_l şi n_r, indicii de refracţie pentru lumina polarizată circular drept şi stîng şi α rotaţia.

Lumina plan polarizată poate fi rezolvată în două componente polarizate circular drept şi stîng, cu amplitudini egale. Conform teoriei propuse iniţial de Fresnell, într-un mediu optic activ, componentele circular polarizate stîng şi drept ale luminii plan polarizate se deplasează cu viteze inegale şi la ieşire şi recombinare, planul de polarizare este rotit faţă de planul iniţial printr-un unghi oarecare.

Interacţia între o rază monocromatică a luminii naturale şi o substanţă poate fi caracterizată prin două variabile, şi anume indicele de refracţie n şi coeficientul de extincţie χ. Coeficientul de absorbţie ε este legat de χ prin relaţia:

$$\varepsilon = \frac{4\pi\chi}{\lambda} \cdot \log e$$

Mărimile n şi ε sînt două caracteristici importante ale substanţei respective.

La interacţia luminii polarizate circular cu o substanţă optic activă, cele două variabile n şi χ au valori diferite în funcţie de direcţia de rotaţie a luminii. În acest caz, interacţia este caracterizată prin patru coeficienţi, şi anume n_l, n_r, χ_l şi χ_r, practic prin diferenţele $n_l - n_r$ şi $\chi_l - \chi_r$ şi prin mediile lor aritmetice $n_m = \frac{n_l + n_r}{2}$ şi $\chi_m = \frac{\chi_l + \chi_r}{2}$. Coeficienţii n_l, n_r χ_l şi χ_r variază de asemenea cu lungimea de undă.

Ca şi indicele de refracţie obişnuit, diferenţa între cei doi indici de refracţie $(n_l - n_r)$ şi prin urmare rotaţia specifică variază cu lungimea de undă a luminii.

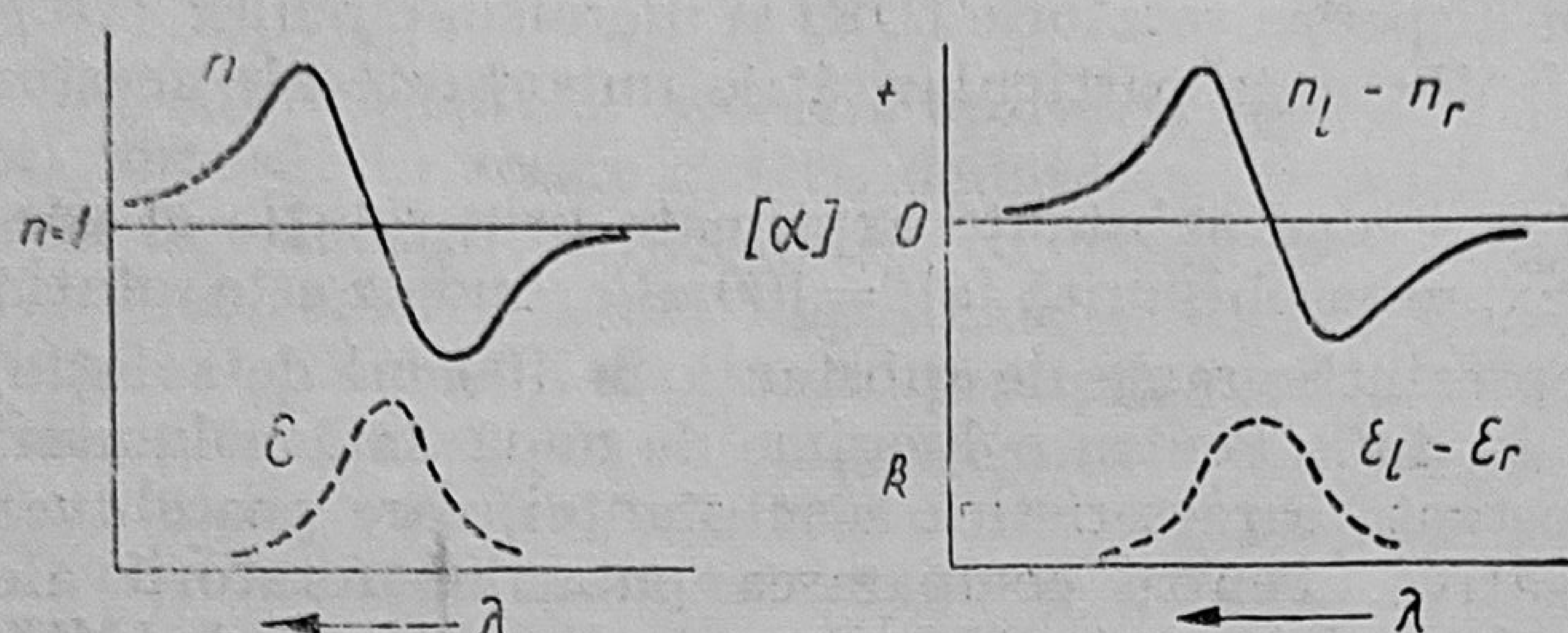


Fig. 19. Reprezentarea schematică a variaţiei indicelui de refracţie şi a coeficientului de absorbţie, cu lungimea de undă.

După cum reiese din figură 19, curba care reprezintă variaţia rotaţiei optice cu lungimea de undă, este foarte asemănătoare aceleia obţinută pentru indicele de refracţie.

În vecinătatea şi în interiorul unei benzi de absorbţie se constată o variaţie pronunţată a rotaţiei optice. În afara acestei regiuni, variaţia observată în rotaţia specifică este regulată, deşi nu complect liniară, şi anume creşte cu descreşterea lungimii de undă a luminii. Se constată de asemenea că în vecinătatea şi în interiorul benzilor de absorbţie, o substanţă optic activă, absoarbe în mod diferit lumina polarizată circular drept şi stîng. Acesta este fenomenul de dicroism circular.

Dacă ε_l şi ε_r reprezintă coeficienţii moleculari de absorbţie pentru formele de lumină stîng şi drept polarizată, diferenţa $\varepsilon_l - \varepsilon_r$ este o măsură a intensităţii dicroismului circular. Pentru o structură care posedă un centru sau un plan de simetrie $\varepsilon_l = \varepsilon_r = \varepsilon$.

(Cînd pentru măsurători se foloseşte lumina plan-polarizată sau lumina naturală se determină un coeficient mediu $\varepsilon_m = \frac{\varepsilon_l + \varepsilon_r}{2}$.

Fenomenul de dicroism circular este strîns înrudit cu absorbiţa luminii. Diferenţa, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_l - \varepsilon_r$, care se întrebuinţează în acest caz ca variabilă, şi care reprezintă o caracteristică moleculară în exact acelaşi sens ca şi ε, variază cu lungimea de undă şi poate fi pozitivă sau negativă. Pentru o tranziţie optică simplă, curba $\Delta\varepsilon = f(\lambda)$ are forma unui clopot, şi este foarte asemănătoare aceleia obţinută în spectografia cu lumina ordinară (fig.19). De altfel, acest lucru nu este surprinzător, deoarece $\Delta\varepsilon$ reprezintă diferenţa între două curbe de absorbţie.

Asemănător coeficienţilor ε_l şi ε_r, $\Delta\varepsilon$ are valori importante numai în regiunea lungimilor de undă, apropiate de maximul de absorbţie al cromoforului. Datorită acestui fapt, cu ajutorul dicroismului circular, se poate analiza numai asimetria cromoforului respectiv.

O consecinţă a absorbţiei diferenţiale $(\varepsilon_l - \varepsilon_r)$ este că după trecerea printr-un mediu absorbant optic activ, cele două componente circulare nu mai au amplitudini egale. La recombinare, ele formează lumina polarizată eliptic.

De altfel, Jaeger a sugerat încă din 1937, ideea că numai diastereoizomerii izomorfi pot fi folosiţi pentru compararea configuraţiilor.

Neconcordanţele observate între rezultatele obţinute prin metoda diastereoizomerilor mai puţin solubili a lui Werner şi celelalte metode folosite la determinarea configuraţiei combinaţiilor complexe optic active, pot fi eliminate dacă se ţine seama de faptul că ele sînt generate de natura inexactă a acestei metode.

De aceea, autorii menţionaţi mai sus propun (după Jaeger) regula revăzută, şi anume „dacă doi ioni formează cu acelaşi agent de dedublare, diastereoizomeri mai puţin solubili izomorfi, aceştia au configuraţii înrudite". În această formă, metoda este deosebit de utilă, deoarece procură mijlocul cel mai rapid, de corelare a configuraţiei unor combinaţii complexe analoge ale diferitelor metale.

Metoda racemaţilor activi

Metoda racemaţilor activi a lui Delèpine a permis stabilirea unor relaţii structurale între combinaţii complexe foarte asemănătoare.

În general, modificaţia racemică a unei combinaţii complexe poate să existe în stare solidă în trei forme, şi anume: *a*) ca un compus racemic, *b*) ca un amestec racemic şi *c*) ca o soluţie solidă racemică.

Într-un compus racemic, fiecare cristal individual conţine cantităţi egale de izomeri dextro şi levo. Aceste cristale au proprietăţi fizice diferite de acelea ale antipozilor individuali. Într-un amestec racemic, fiecare cristal unic este în întregime fie dextro, fie levo. Într-o soluţie solidă racemică, cristalele individuale conţin cantităţi variabile de izomeri dextro şi levo.

Încă înainte de 1921, Delèpine a sugerat că substanţele optic active asemănătoare care formează cristale izomorfe au aceeaşi configuraţie relativă independent de rotaţia lor optică. Aceasta a condus la metoda racemaţilor activi a lui Delèpine.

Dacă racemicul unei substanţe, reprezentat prin (ld) A, formează, cu antipodul dextro al unei substanţe asemănătoare (d) B, un racemic optic activ de forma (l) A (d) B, atunci antipodul (d) B, care înlocuieşte pe (d) A în faza racemat, are aceeaşi configuraţie ca aceasta. Acest lucru e valabil — după cum observă Delèpine — pentru cazurile în care „racematul activ" este fie compus racemic, fie o soluţie solidă racemică.

Folosind această metodă Delèpine a arătat că L-$K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ şi D-$K_3[Rh(C_2O_4)_3]$; D$-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ şi D$-K_3[Co(C_2O_4)_3]$ şi *D*$-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ şi L$-K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ formează compuşi racemici sau soluţii solide racemice optic active. Acest lucru a condus la concluzia că antipozii: *D*$-K_3[Co(C_2O_4)_3]$, L$-K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ L$-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ şi L$-K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ au aceeaşi configuraţie.

În acelaşi mod au fost corelate configuraţiile unui număr mare de combinaţii complexe. Cu toate acestea, metoda este aplicabilă numai în cazurile în care componentul cel mai puţin solubil este un compus recemic.

Dispersia rotatorie şi configuraţia

Deoarece în combinaţiile complexe optic active ale metalelor tranziţionale, ionul metalic central este în acelaşi timp un centru cromofor şi un centru de disimetrie, este de aşteptat ca unele din benzile de absorbţie ale cromoforului să fie optic active. Datorită acestui fapt, între spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe optic active şi rotaţia optică a acestora există o anumită corelaţie.

Astfel, de exemplu, pentru ionul $D-[Co\ en_3]^{3+}$, care are două benzi optic active la 470 şi 218 mμ, curba de dispersie rotatorie (fig. 20) reprezintă o combinare a celor două curbe de dispersie rotatorie individuale care rezultă din aceste tranziţii active.

Folosirea curbelor de dispersie rotatorie, la atribuirea configuraţiei relative a combinaţiilor complexe se bazează pe faptul că pentru enantiomerii acestor combinaţii, curbele de dispersie rotatorie se găsesc între ele în acelaşi raport ca şi enantiomerii înşăşi, adică una reprezintă imaginea în oglindă a celeilalte, cum se indică în figura alăturată (fig. 21) prin curbele (a) şi (b).

Folosirea dicroismului circular în atribuirea configuraţiei relative a combinaţiilor complexe optic active se bazează pe faptul că un „efect Cotton" de

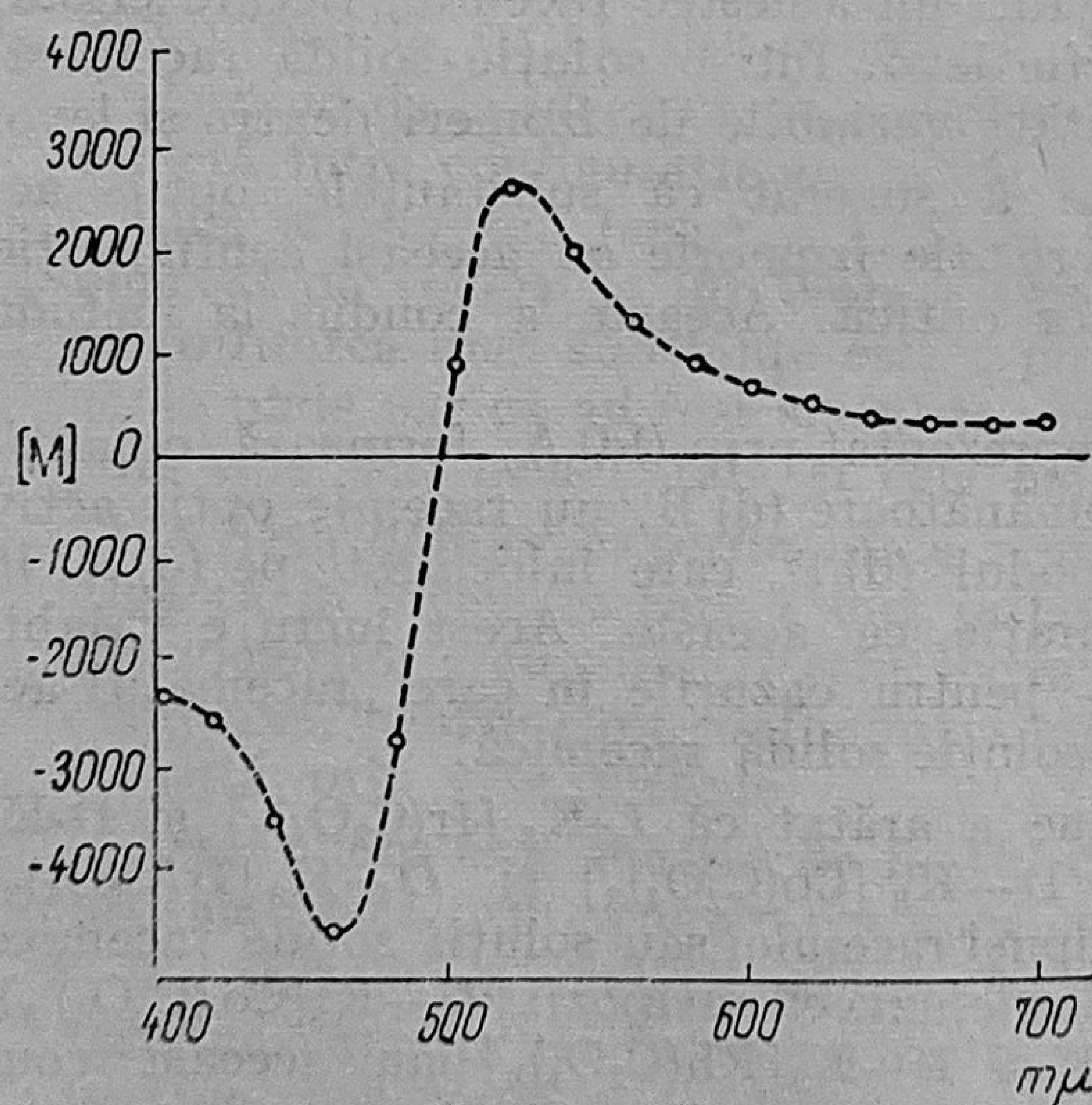


Fig. 20. Curba de dispersie rotatorie a ionului $D-[Co\ en_3]^{3+}$.

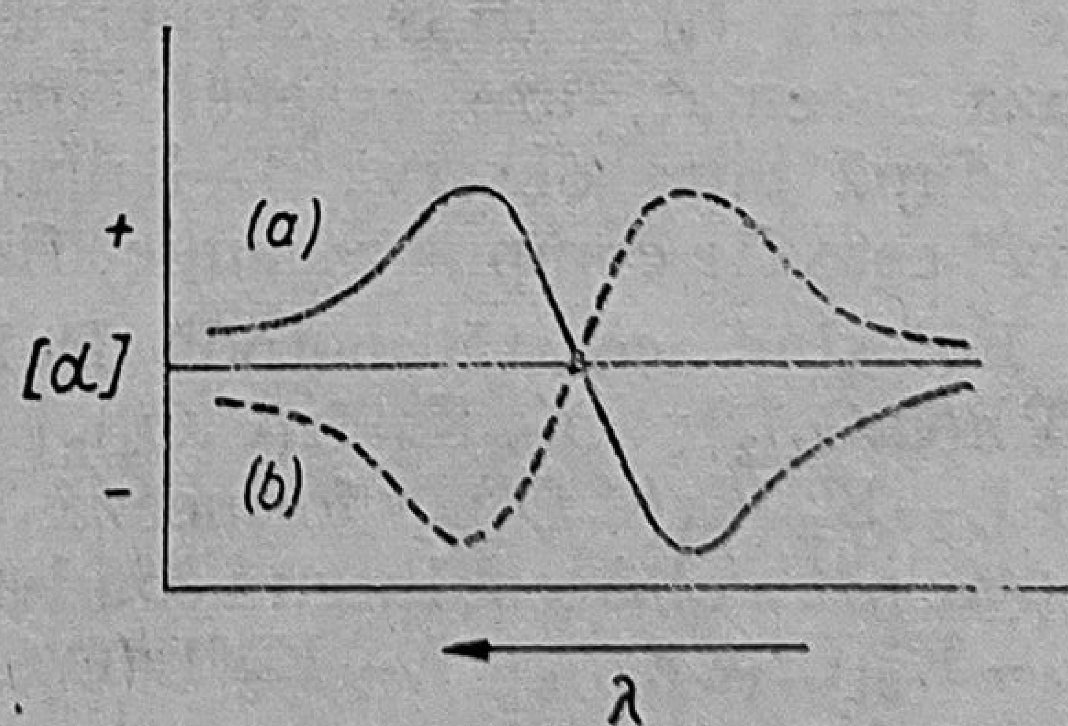


Fig. 21. Curbele de dispersie rotatorie pentru doi enantiomeri.

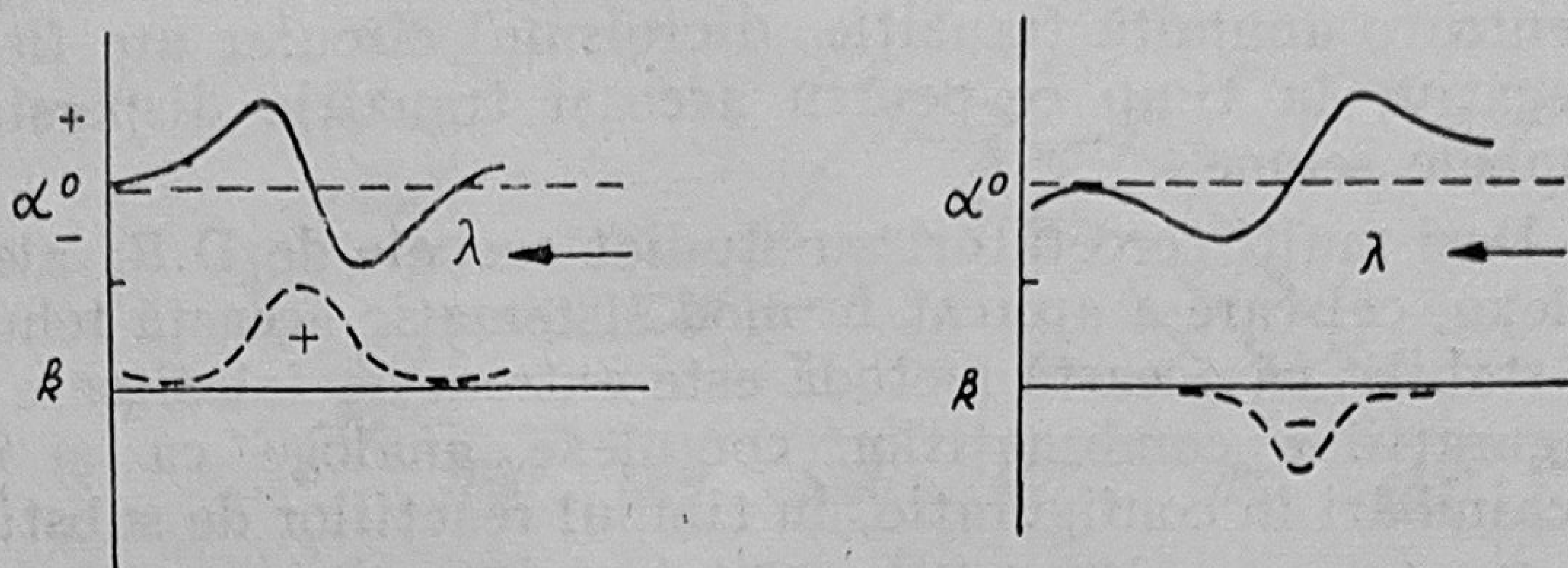


Fig. 22. Curbele de dispersie rotatorie şi dicroism circular pentru un cromofor levo şi pentru un cromofor dextro.

acelaşi semn la benzi de absorbţie corespunzătoare, pentru combinaţii asemănătoare, indică aceeaşi configuraţie a acestora; în timp ce combinaţii asemănătoare, cu efect Cotton diferit, au configuraţii opuse. Semnul dicroismului circular, asociat cu curba de dispersie rotatorie, este fie plus, fie mins (fig. 22).

Din cele de mai sus, reiese că efecte Cotton de acelaşi semn, pentru tranziţii electronice corespunzătoare în combinaţii complexe analoge, indică aceeaşi configuraţie optică.

Combinaţii complexe analoge din acest punct de vedere sînt considerate acelea care au aceeaşi simetrie, aceeaşi configuraţie electronică şi aceleaşi nivele energetice. Pentru combinaţiile cu configuraţie $(t_{2g})^6$, în general mai bine studiate, tranziţia cea mai indicată pentru a fi folosită în acest sens este tranziţia $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ (O_h) atribuită cîmpului liganzilor, care apare la lungimi de undă mari.

Dacă combinaţiile care se compară sînt foarte asemănătoare în sensul indicat mai sus, se poate presupune că proprietăţile lor spectroscopice vor fi de asemenea asemănătoare şi prin urmare compararea efectelor Cotton permite stabilirea configuraţiei lor relative.

Dicroismul circular dă, în general, informaţii mult mai detaliate decît dispersia rotatorie. Cu toate acestea, în cazurile în care prima bandă de absorbţie activă, care în mod frecvent apare în domeniul vizibil sau ultraviolet apropiat, este relativ izolată, curba de dispersie rotatorie poate fi suficientă pentru atribuirea configuraţiei. Devieri de la simetria cubică însă duc, după cum se ştie la scindări suplimentare, ceea ce complică în unele cazuri situaţia.

De asemenea dacă se compară combinaţii ale aceluiaşi ion central cu liganzi de acelaşi tip, curbele de dispersie rotatorie sînt, în general, suficiente.

Curba de dicroism circular este în special indicată pentru cazurile în care datorită unui număr de benzi de absorbţie care se suprapun parţial, curba

de dispersie rotatorie este complicată. Aceasta se explică prin faptul că pentru o anumită tranziție, dicroismul circular are fie semnul pozitiv, fie negativ, în timp ce pentru aceeași tranziție dispersia rotatorie prezintă ambele semne.

Deși mulți cercetători au studiat curbele de D.R. ale combinațiilor complexe, cel care a aplicat în mod sistematic această tehnică este Mathieu. El a stabilit că această metodă este extrem de folositoare în compararea configurațiilor combinațiilor complexe analoge ca și în studierea oricăror schimbări în configurație, în timpul reacțiilor de substituție ale acestora.

Pe baza asemănării curbelor de dispersie rotatorie ale combinațiilor D-[Co en_3]Br_3, D-[Cr en_3] J_3, L-[Rh en_3] J_3 și L-[Ir en_3]Br_3, Mathieu ajunge la concluzia că acestea au aceeași configurație.

La aceeași concluzie s-a ajuns și prin metoda solubilității a lui Werner.

De asemenea, Delèpine și Charonnat au stabilit că L-[Co en_3] Br_3 și L-[Rh en_3]Br_3 formează un racemat activ, ceea ce înseamnă că D-[Co en_3]Br_3 și L-[Rh en_3] Br_3 au aceeași configurație. Toate cele trei metode conduc astfel la același rezultat, și anume că ionii D-[Co en_3]$^{3+}$, D-[Cr en_3]$^{3+}$ L-[Rh en_3)$^{3+}$ și L-[Ir en_3]$^{3+}$ au aceeași configurație.

Mathieu a folosit aceeași metodă pentru a confirma concluziile la care a ajuns Werner pe baza metodei solubilității pentru alte combinații. Cercetînd o serie de reacții de substituție la care participă combinații complexe optic active, Werner a stabilit că în unele din aceste reacții, deși semnul rotației se schimbă, configurația produsului rezultat rămîne aceeași.

Astfel datorită faptului că cei trei cationi complecși care participă la reacția:

L-[Co en_2Cl_2]$^+$ $\xrightarrow{KSCN}$ L-[Co en_2ClNCS]$^+$ $\xrightarrow{NaNO_2}$ D-[Co en_2NC SNO_2]$^+$ au curbe de D.R. analoge cum se poate vedea din diagrama alăturată (fig. 24) li se atribuie aceeași configurație.

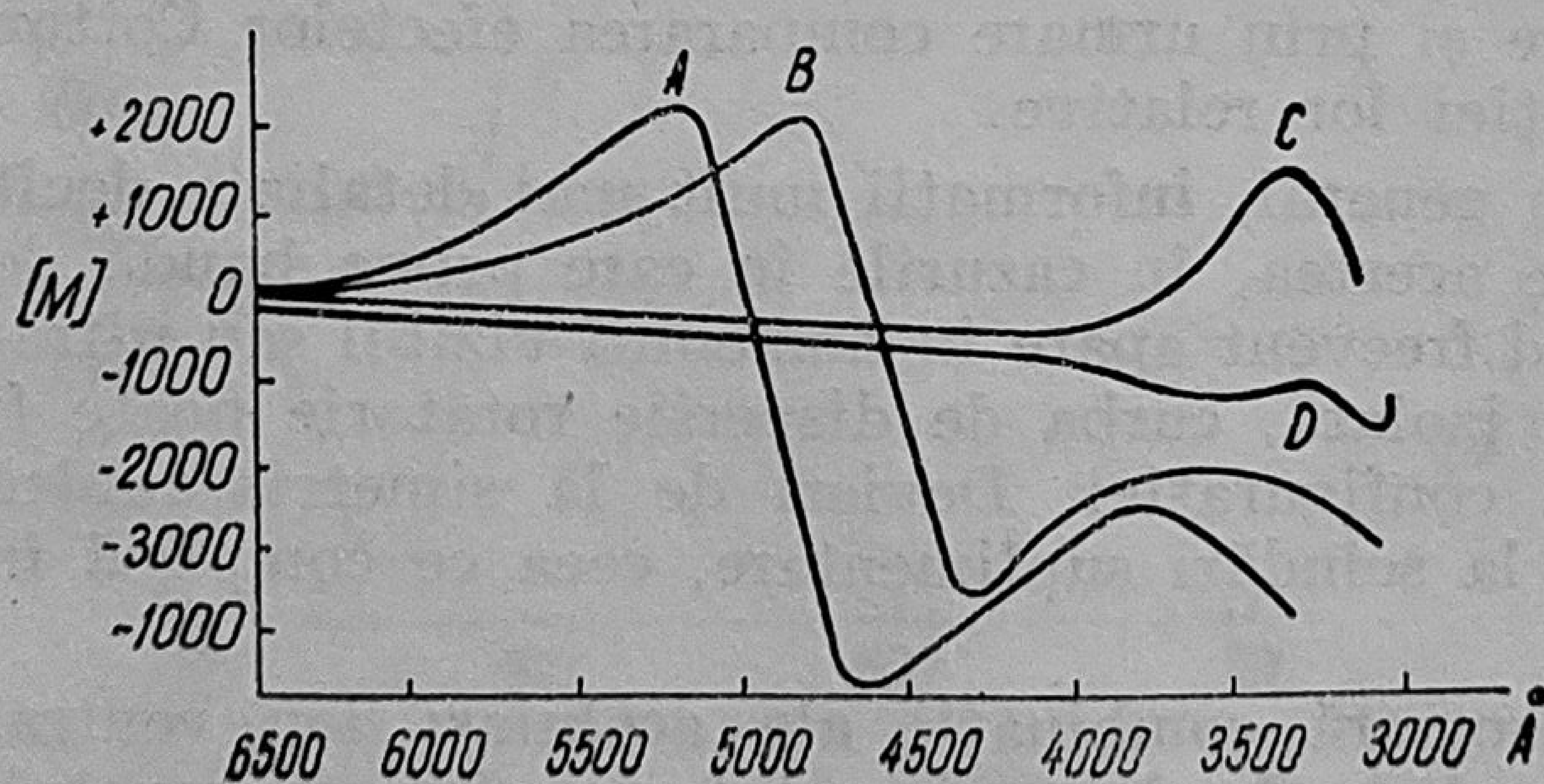


Fig. 23. Curbele de dispersie rotatorie ale combinațiilor: (A) D-[Coen_3]Br_3; (B)D-[Cren_3]J_3; (C) L-[Rhen_3]J_3; (D)L-[Iren_3]Br_3.

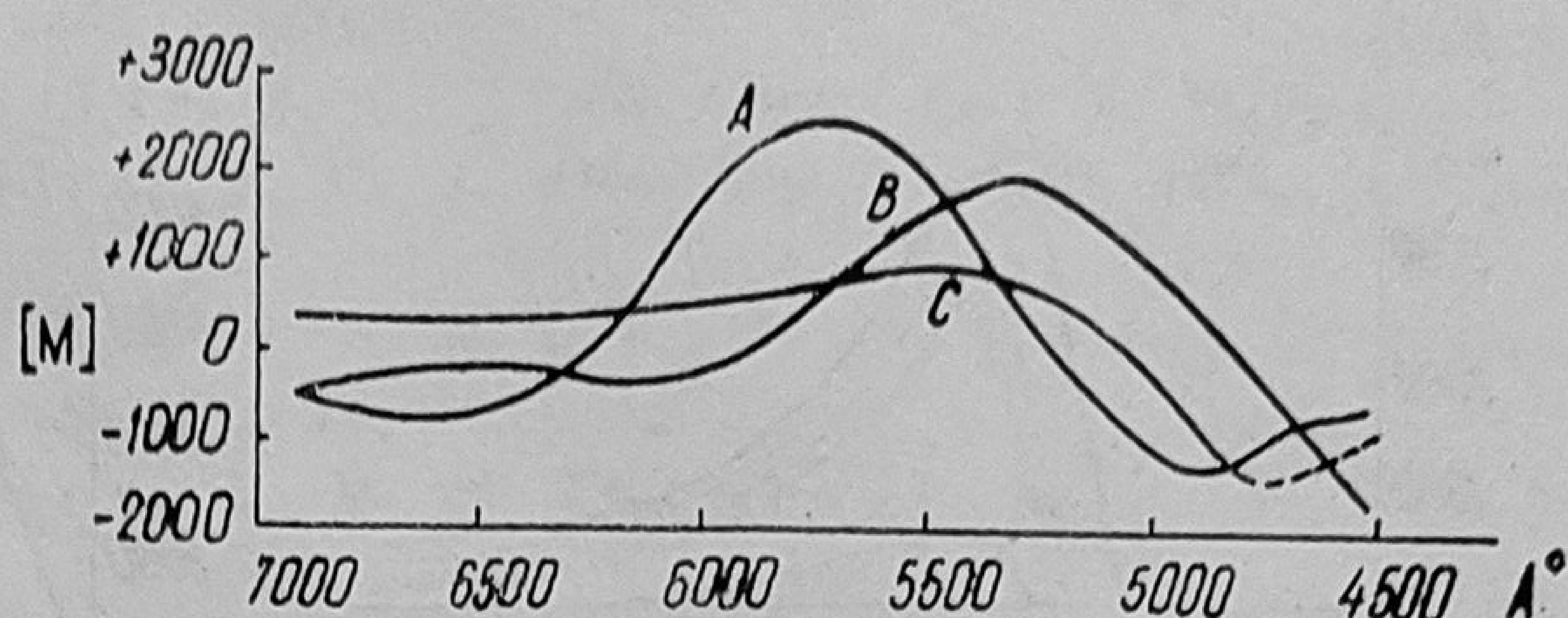


Fig. 24. Curbele de dispersie rotatorie ale combinaţiilor: (A) L-$[Coen_2Cl_2]^+$; (B) L-$[Coen_2ClNCS]^+$; (C) D-$[Coen_2NCS\,NO_2]^+$

Configuraţia absolută

Prefixele dextro şi levo, folosite pentru caracterizarea combinaţiilor complexe optic active, indică numai semnul rotaţiei, fără să spună nimic despre configuraţia lor absolută.

Determinarea configuraţiei absolute — chiar pentru cel mai simplu enantiomer — este o problemă extrem de dificilă, ceea ce justifică faptul că diferitele teorii care au încercat să rezolve această problemă, au condus uneori la configuraţii opuse pentru acelaşi enantiomer.

În 1951, Bijvoet [16] introduce ca un mijloc de determinare a configuraţiei absolute a antipozilor optici, metoda difracţiei anormale a razelor X. Analiza de raze X normală nu permite distingerea antipozilor optici. Dacă însă sînt folosite raze X, de o anumită lungime de undă, care excită numai unul din atomii formei enantiomere (adică frecvenţa radiaţiei incidente este aproape de aceea care excită electronii K ai acestui atom) are loc o difracţie anormală. În felul acesta sînt introduse la atomul respectiv alte deplasări de fază decît cele obişnuite; deplasări care sînt diferite pentru cele două forme. Acest lucru este echivalent cu diferenţe vizibile în lungimea drumului real şi în intensităţile de reflexie pentru cele două modificaţii.

Deoarece se poate stabili prin calcul pentru care din cele două configuraţii, dextro sau levo, intensitatea unei anumite reflexii va creşte şi pentru care va descreşte determinarea acestei reflexii anormale face posibilă atribuirea configuraţiei.

Prima combinaţie complexă a cărei configuraţie absolută a fost determinată prin această metodă a difracţiei anormale a razelor X este (+) $[Co\,en_3]^{3+}$ [7] care pe baza acestor determinări este reprezentată ca D−(+) $[Co\,en_3]^{3+}$.

Efectuînd un tratament Bijvoet analog asupra izomerului stabil al combinaţiei $[Co(l\text{-}pn)_3]Br_3$, Saito şi colaboratorii [7] stabilesc configuraţia absolută a acestuia pe care o reprezintă ca L-(−)$[Co(l\text{-}pn)_3]^{3+}$.

Pe baza configuraţiei absolute a ionului complex (+) $[Co\,en_3]^{3+}$ şi a unor studii de dispersie rotatorie se poate atribui configuraţia altor combinaţii complexe optic active.

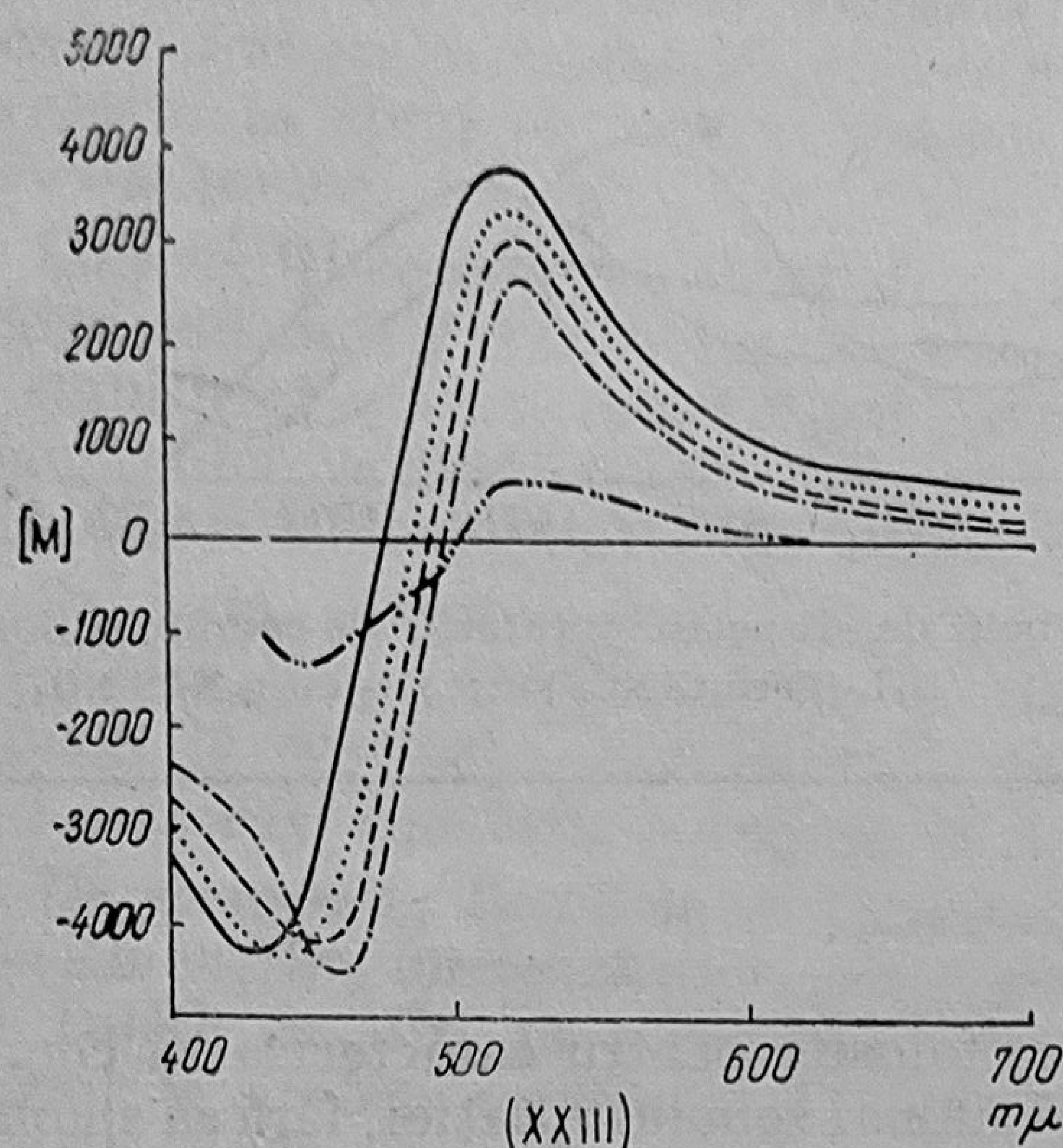
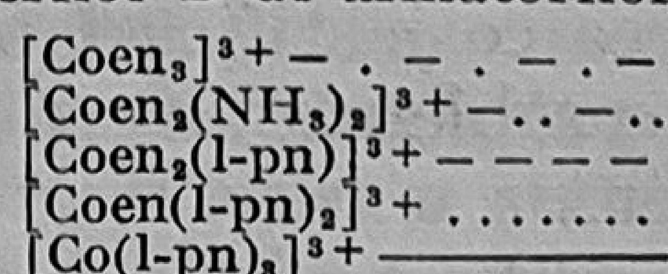


Fig. 25. Curbele de dispersie rotatorie ale izomerilor D ai următorilor ioni:



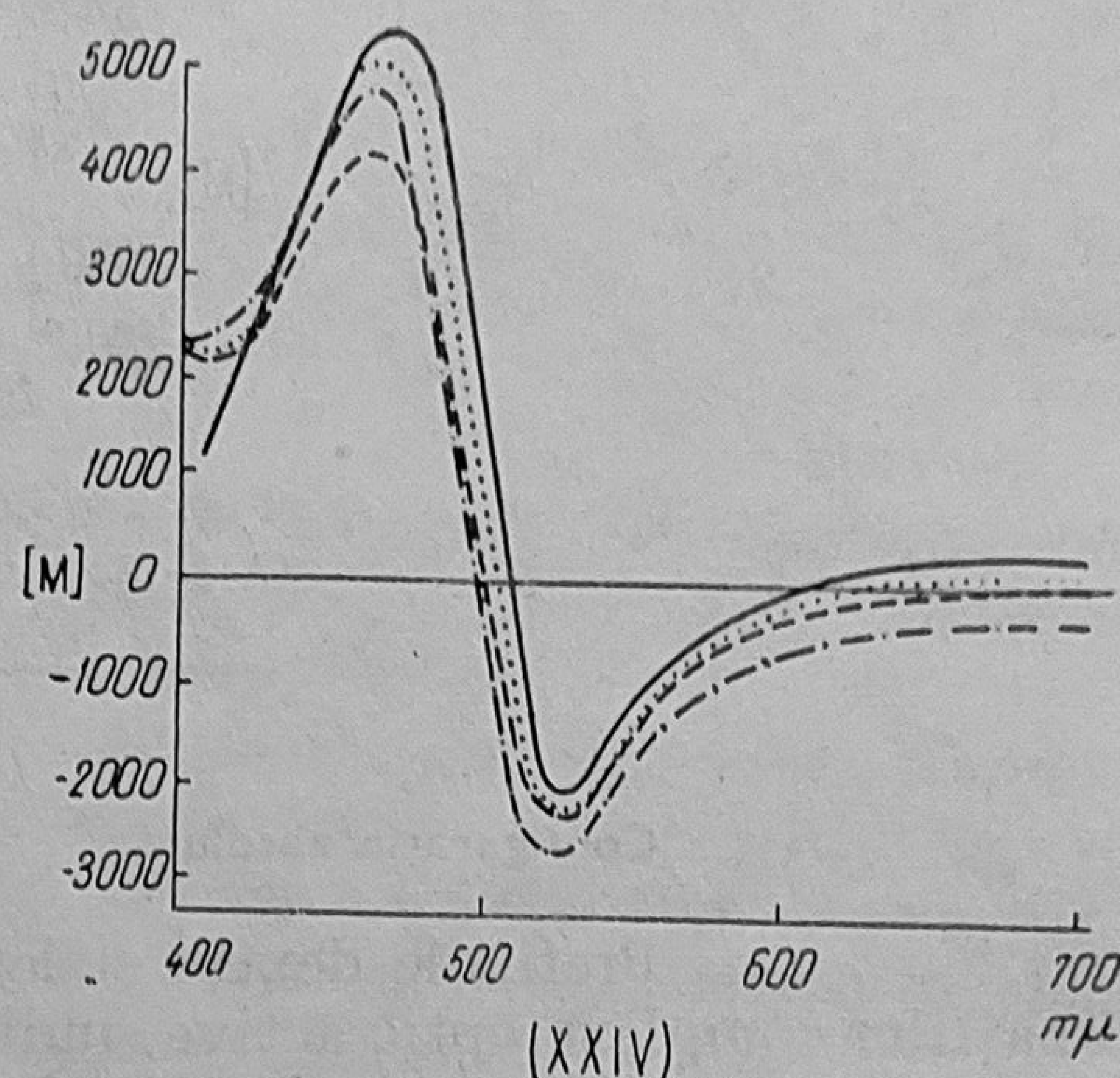
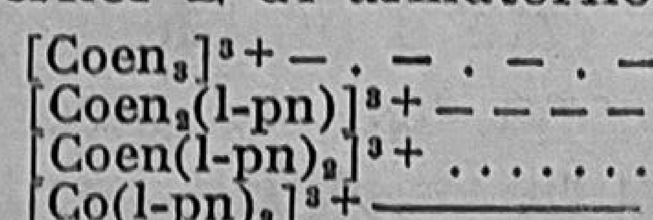


Fig. 26. Curbele de dispersie rotatorie al izomerilor L ai următorilor ioni:



Cu toate acestea, raportarea configuraţiei combinaţiilor altor metale la configuraţia $D-[Co\ en_3]^{3+}$ pare puţin indicată, cu excepţia, poate, a combinaţiilor de rodiu şi iridiu, pentru care prima bandă optic activă este atribuită aceleiaşi tranziţii, anume $^1A_{1g} \longrightarrow {^1T_{1g}}$.

Datele experimentale existente arată astfel de relaţii.

Astfel asemănarea curbelor de dispersie rotatorie pentru cationii: $(+)[Co\ en_3]^3$, $(+)[Co(1-pn)en_2]^{3+}$, $(+)[Co(1-pn)_2\ en]^{3+}$ şi $(+)[Co\ en_2(NH_3)_2]^{+3}$ (fig. 25) indică pentru toate aceste combinaţii, aceeaşi configuraţie ca aceea stabilită pentru combinaţia $D(+)\ [Co\ en_3]^{3+}$. Curbele de dispersie rotatorie ale izomerilor L sînt practic imagini în oglindă ale curbelor obţinute pentru izomerii D (fig. 26).

[1] Lee, C. S., Garton, E. M., Neuman, H. M. şi Hunt, H. R. *Inorg. Chem.*, 8, 1397, (1966).

[2] Sargeson, A. M. şi Searle, G. H. *Inorg. Chem.*, 6, 787, (1967).

[3] Collins, J., Dwyer, F. P. şi Lions, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3134, (1952).

[4] Dwyer, F. P., Gill, N. S., Gyarfas, E. C. şi Lions, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4188, (1952); 75, 2443, (1953).
[5] Das B. Sarma şi Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5476, (1955).
[6] Busch, D. H. şi Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4574, (1953); 76, 5352, (1954).
[7] Saito, Y., Nakatsu, K., Shiro, M. şi Kuroya, H. *Acta Cryst. Camb.*, 8, 729, (1955); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1543, (1963).
[8] Halpern, B., Sargeson, A. M. şi Turnbull, K. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4630, (1966).
[9] Buchingham, D. A., Marzilli, L. G. şi Sargerson, A. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 825, (1967); *Inorg. Chem.*, 6, 1032, (1967).
[10] Kuelber, J. R. şi Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3535, (1952).
[11] Dwyer, F. P. şi Sargeson, A. M. *J. Am. Chem. Soc*, 81, 5 272, (1959); 81, 5 269, (1959) *J. Phys. Chem.*, 65, 1892, (1961).
[12] Dwyer, F. P. şi Mellor, D. P. *Chelating agents and metal chelates.* Academic Press New York and London, 1964, p. 202.
[13] Dwyer, F. P. şi Sargeson, A. M. *J. Phys. Chem.*, 60, 1331, (1956).
[14] Dwyer, F. P., Gyarfas, E. Ç. şi Dwyer, O., *Nature*, 167, 1036, (1951).
[15] Garbett, K. şi Gillard, R. D. *J. Chem. Soc.*, (1966), 802.
[16] Bijvoet, J. M. Nature, 168, 271, (1951).

4. IZOMERIA DE LEGĂTURĂ

Izomeria de legătură apare la combinaţiile complexe care conţin în sfera lor de coordinare liganzi monodentaţi bifuncţionali ca NO_2^-, SCN^-, $SeCN^-$ etc., care se pot lega la atomul metalic central fie printr-un atom, fie printr-altul. Astfel, ionul NO_2^- se poate lega atît prin azot cît şi prin oxigen, SCN^-, prin sulf sau prin azot, $SeCN^-$, prin selen sau prin azot.

Natura ambidentată a acestor liganzi a stimulat în ultima vreme un număr considerabil de cercetări asupra combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale.

Aceste cercetări sînt orientate atît în sensul elucidării factorilor care influenţează modul de legare al liganzilor menţionaţi, într-o combinaţie complexă dată, cît şi în sensul dezvoltării metodelor fizico-chimice folosite pentru atribuirea modului de legătură.

a. NITRO- ŞI NITRITO-COMBINAŢII

Primul ligand la care s-a pus în evidenţă posibilitatea de a genera acest tip de izomerie în combinaţiile complexe a fost ionul NO_2^-, iar primii izomeri de legătură au fost relataţi în 1893 de Jorgensen [1], care a reuşit să izoleze nitro- şi nitrito-pentamina de cobalt $[Co(NH_3)_5 NO_2]^{2+}$ şi $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$.

Cele două combinații se deosebesc între ele atît prin culoare — una e roșie, iar cealaltă galbenă —, cît și prin comportarea lor față de acizi — modificația galbenă nu se descompune prin tratare cu acizi minerali diluați, în timp ce modificația roșie se descompune imediat cu degajare de acid azotos.

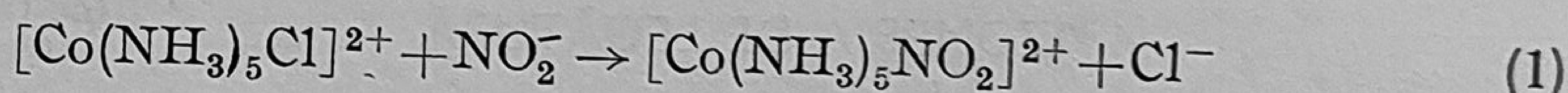
Atribuirea modului de legare al ionului NO_2^- în aceste combinații s-a făcut la început folosind culoarea lor.

Din analiza bogatului material experimental referitor la chimia combinațiilor complexe de cobalt (III), s-a ajuns la concluzia că existența a șase legături Co — N, indiferent dacă liganzii coordinați sînt molecule de amoniac, sau alte grupări care se leagă de atomul metalic central prin intermediul azotului, ca etilendiamina, etilamina, NO_2^- — determină culoarea galbenă a acestor combinații.

Substituirea amoniacului în combinația $[Co(NH_3)_6]X_3$ prin liganzi care nu conțin azot ca atom donor se răsfrînge puternic asupra culorii combinației obținute. Astfel, înlocuirea unei molecule de amoniac cu un ligand care se leagă de atomul metalic prin intermediul oxigenului, imprimă combinațiilor respective o culoare roșie, de exemplu, combinațiile: $[Co(NH_3)_5\,OH_2]\,X_3$, $[Co(NH_3)_5O_3N]X_2$, $[Co(NH_3)_5O_4S]\,X$ etc. se caracterizează printr-o astfel de culoare.

Pe baza acestor considerente s-a atribuit legarea ionului NO_2^- prin azot în modificația galbenă și prin oxigen în modificația roșie.

Studiind reacția în aparență simplă:

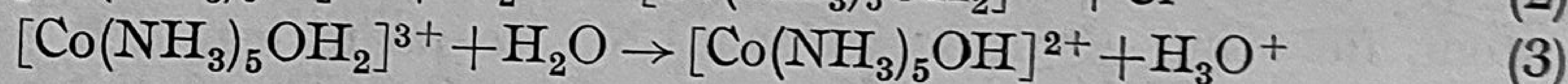


$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + NO_2^- \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_2]^{2+} + Cl^- \qquad (1)$$

Pearson și colaboratorii [2] ajung la concluzia că aceasta este de fapt o reacție complexă, în care par să fie implicate următoarele cinci etape:



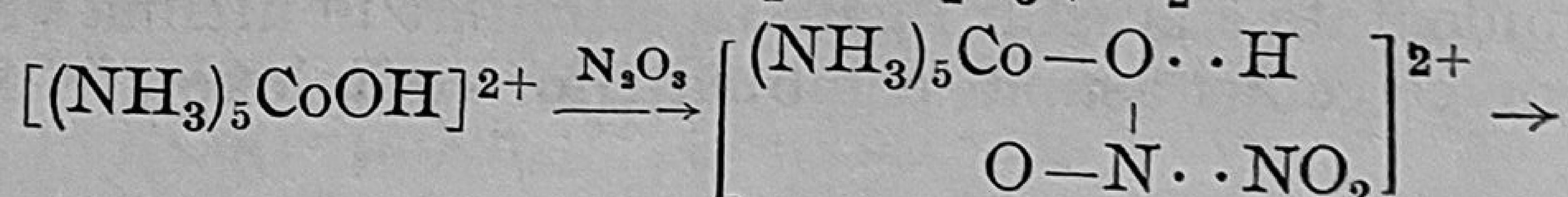
$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5OH_2]^{3+} + Cl^- \qquad (2)$$



$$[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \qquad (3)$$



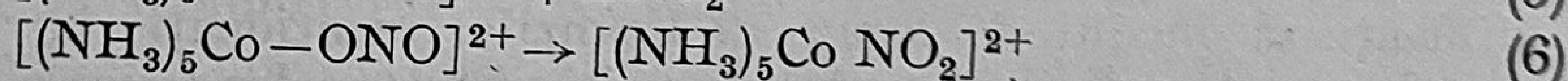
$$2\,HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O \qquad (4)$$



$$[(NH_3)_5CoOH]^{2+} \xrightarrow{N_2O_3} \left[\begin{matrix} (NH_3)_5Co-O\cdot\cdot H \\ \quad\quad | \\ \quad\quad O-N\cdot\cdot NO_2 \end{matrix}\right]^{2+} \rightarrow$$



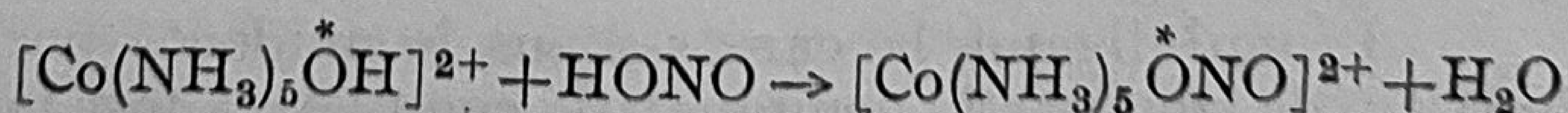
$$[(NH_3)_5Co-ONO]^{2+} + HNO_2 \qquad (5)$$



$$[(NH_3)_5Co-ONO]^{2+} \rightarrow [(NH_3)_5Co\,NO_2]^{2+} \qquad (6)$$

De importanță deosebită în această schemă de reacție este treapta (5), care arată că legătura Co—O nu se rupe, și că datorită acestui fapt, produsul cinetic al reacției este nitrito izomerul (Co—ONO) nestabil, care se rearanjează apoi la nitro izomerul (Co—NO_2) stabil.

Datele obținute de Taube și Muramann [3], care au studiat reacția



$$[Co(NH_3)_5\overset{*}{O}H]^{2+} + HONO \rightarrow [Co(NH_3)_5\overset{*}{O}NO]^{2+} + H_2O$$

(unde O* este oxigen îmbogățit în O^{18}), au confirmat apoi acest lucru. Faptul că tot oxigenul greu este reținut în ionul nitrito-pentamină, arată că în transformarea respectivă, nu a avut loc ruperea legăturii Co—O.

Nitrito-pentamina astfel obținută trece prin încălzire în stare solidă sau în soluție în nitro-pentamina de culoare galbenă. Aceasta din urmă tratată cu un exces de hidroxid de sodiu, pentru a reface hidroxo-pentamina, pune în libertate ionul NO_2^-, care conține tot oxigenul greu.

Alte determinări folosind atomi marcați au arătat că în procesul de transformare nitrito-pentamina → nitro-pentamina nu are loc nici un schimb de oxigen între gruparea NO_2^- coordinată și solvent, apă, sau ioni NO_2^- din soluție.

Aceste rezultate conduc la concluzia că izomerizarea trebuie să aibă loc printr-un proces de rearanjare intramoleculară, în care gruparea nitrit nu devine liberă, oxigenul legat inițial la cobalt, fiind transferat complet la azot.

Folosind o metodă de sinteză asemănătoare, Basolo și Hammaker [4] prepară alte nitrito-pentamine de forma $[(NH_3)_5M\ ONO]^{n+}$, unde M=Rh (III), Ir (III) și Pt (IV). În condițiile de lucru indicate, produsul reacției este ca și cazul menționat mai sus nitrito-combinația. Datorită faptului că rearanjarea acestor produse de reacție la nitro-izomerii stabili este înceată, combinațiile respective au putut fi izolate și caracterizate înaintea izomerizării ei.

În toate cazurile, cu excepția combinației de crom (III), spectrele IR ale nitrito-pentaminelor se modifică la îmbătrînire, indicînd formarea nitro-izomerilor corespunzători ($M-NO_2$). Faptul că benzile caracteristice legării prin oxigen a ionului NO_2^-, (M—ONO), dispar total, indică în limitele erorii experimentale ale acestei metode, o conversie completă la nitro izomerul stabil. Nitrito-pentamina de crom (III) nu arată nici un semn de rearanjare la forma nitro.

Rezultatele obținute pentru vitezele de izomerizare ale acestor nitrito-pentamine atît în stare solidă cît și în soluție apoasă arată că rearanjarea are loc ca și în cazul pentaminei de cobalt, printr-un proces intramolecular. Acest lucru e confirmat în primul rînd, de faptul că într-o soluție care nu conține exces de ioni NO_2^-, vitezele de rearanjare ale nitrito-pentaminelor sînt prea mari pentru a fi compatibile cu un mecanism de disociere-recombinare. În al doilea rînd, entropiile de activare pentru izomerizare sînt negative, ceea ce indică o descreștere în gradele de libertate, în trecere de la starea inițială, la cea de tranziție. Aceste rezultate sînt compatibile cu un complex activat care ar conține o grupare nitrit într-un astfel de aranjament intramolecular, încît să fie legată la metalul central atît prin oxigen cît și prin azot.

Spre deosebire de nitrito-pentaminele indicate mai sus, nitrito-pentamina de crom (III) pare a fi forma stabilă, deoarece nu izomerizează nici în stare solidă, nici în soluție. Această comportare a fost atribuită afinității mari a cromului (III) pentru oxigen.

Analog pentaminei se comportă și alte nitrito-combinații de crom (III), preparate recent [5], anume cis- și trans-$[Cren_2(ONO)_2]ClO_4$. Spectrele IR ale acestor două combinații nu arată modificări perceptibile, după o perioadă de timp relativ lungă. Din cele indicate mai sus se ajunge la concluzia,

că ionul, Cr^{3+}, nu formează o legătură stabilă cu azotul din ionul NO_2^-. Printre factorii care pot contribui la această comportare se poate indica în primul rînd acela că, ionul Cr^{3+} este incapabil de a ceda electroni π ionului NO_2^-, apoi factorii sterici, care tind să stabilizeze legarea prin oxigen, sau simplu, aşa cum s-a menţionat mai sus, faptul că ionul Cr^{3+} are o afinitate foarte mare pentru oxigen.

Obţinerea, în sinteza pentaminelor indicate mai sus a nitrito-combinaţiilor, a fost atribuită cineticii neobişnuite de formare a acestora, după care în reacţia cu N_2O_3 legătura puternică metal-oxigen a hidroxo-intermediarului $[M(NH_3)_5OH]^{n+}$, nu se rupe.

În ultima vreme au fost efectuate studii sistematice asupra nitro şi nitrito-combinaţiilor de nichel (II) [6, 7], orientate, în general, asupra modului de legare al ionului NO_2^-.

Cercetările întreprinse au arătat că în seria combinaţiilor de tipul $NiL_2(NO_2)_2$- unde L este etilendiamină sau etilendiamină substituită la azot — şi $NiL_4(NO_2)_2$ — unde L este piridină sau amoniac —, se obţin în funcţie de natura aminelor folosite două tipuri distincte de combinaţii. Astfel, combinaţiile complexe, conţinînd etilendiamine disubstituite sau piridină, sînt de culoare albastră, în timp ce cu amoniac, etilendiamină, sau etilendiamine monosubstituite la azot, se obţin combinaţii complexe de culoare roşie.

Pe baza spectrelor lor, IR şi electronice, combinaţiile de culoarea albastră au fost formulate ca nitrito-, în timp ce acelea de culoare roşie ca nitro-combinaţii.

Deşi, după cum se va arăta în cele ce urmează modul de coordinare al ionului NO_2^- în aceste combinaţii este determinat, în general, de factori sterici, nu s-au putut stabili condiţiile de preparare în stare solidă a unor perechi de izomeri nitro-nitrito ai aceleiaşi combinaţii.

În soluţia în cloroform a combinaţiilor Ni (N, N'-dietilen)$_2$(ONO)$_2$ şi Ni(N,N-dimetilen)$_2$ (ONO)$_2$ însă s-a pus în evidenţă existenţa unui echilibru nitro-nitrito.

În cazul nitrito-pentaminelor menţionate mai sus, echilibrul nitro-nitrito este deplasat mult către forma nitro, mult mai stabilă. Existenţa unui astfel de echilibru în soluţie, adică în condiţiile în care, influenţa forţelor de reţea a fost înlăturată, arată că factorii care hotărăsc modul de coordinare al ionului NO_2^-, par să se compenseze.

Astfel în cazul echilibrului:



$$\mathrm{Ni(N,N'\text{-}dietilen)_2(ONO)_2} \rightleftharpoons \mathrm{Ni(N,N'\text{-}dietilen)_2(NO_2)_2}$$

termenul entalpic favorizează, după cum era de altfel de aşteptat izomerul nitro. Cu toate acestea, termenul entropic favorizează nitrito-izomerul în concordanţă cu interacţia sterică mai mică şi libertatea de mişcare mai mare, pentru cazul coordinării acestui ion prin oxigen, faţă de cazul coordinării lui prin azot.

Din existenţa unui echilibru între cele două modificaţii nitro şi nitrito, ale combinaţiilor indicate mai sus, se ajunge la concluzia unei compensări

a celor două efecte contrarii. Astfel, creșterea în energia de legătură metal-anion, realizată în trecerea de la o nitrito, la o nitro-combinație este aproximativ compensată de interacția sterică mai mare la coordinarea ionului NO_2^- prin azot, față de coordinarea prin oxigen.

Dacă în cazurile în care factorii care determină modul de legare al ionului NO_2^- se echilibrează, sînt posibile ambele forme, este de așteptat ca schimbări în cerințele sterice ale diaminelor să conducă la stabilizarea fie a unei forme, fie a celeilalte. Aceasta pare să fie cazul pentru combinațiile conținînd N-etil-, și N, N-dietiletilendiamina, la care nu s-a observat asemenea echilibre în soluție: prima diamină conducînd la o nitro-combinație $Ni(N\text{-etilen})_2(NO_2)_2$, iar a doua, la o nitrito-combinație $Ni(N, N\text{-dietilen})_2(ONO)_2$.

Cercetările întreprinse pentru determinarea atomului donor al ligandului NO_2^- s-au bazat în primul rînd pe studiul spectrelor IR și în unele cazuri pe studiul spectrelor electronice ale combinațiilor respective.

În cele ce urmează se va arăta în ce măsură datele IR pot fi folosite pentru atribuirea modului de legare a ionului NO_2^-, în diversele combinații complexe.

După cum se știe, ionul NO_2^-, liber (de simetrie C_{2v}) are trei moduri fundamentale de vibrație, toate active în IR, cu următoarele frecvențe în nitritul de sodiu: vibrația N—O antisimetrică (ν_{as}) 1328 cm^{-1} vibrația N—O simetrică (ν_s) 1261 cm^{-1} și vibrația de deformare NO_2 (δ) 828 cm^{-1} [8].

Datorită faptului că toate aceste moduri de vibrație sînt nedegenerate, numărul benzilor IR care rezultă din acestea nu se modifică prin coordinare nici în combinațiile în care legarea se face prin azot, nici în cele la care legarea se face prin oxigen.

Efectul general al coordinării constă în unele deplasări ale acestor frecvențe, față de valorile observate pentru ionul liber, deplasări care s-au dovedit folositoare în determinarea modului de coordinare al ionului NO_2^-.

Astfel coordinarea acestui ion prin azot determină creșterea frecvențelor ν_{as} și ν_s, față de valorile corespunzătoare ionului liber, spre valorile observate pentru grupările nitro legate covalent, anume 1586 și 1377 cm^{-1}, în nitrometan. Coordinarea prin oxigen conduce la creșterea frecvenței ν_{as} și la scăderea frecvenței ν_s, adică la o deplasare a acestora către frecvențele legăturii N=O și N—O în alchil nitriți, care pentru metil nitrit sînt 1625 și 844 cm^{-1}. Frecvența de deformare δ este puțin modificată.

Pe baza acestui criteriu s-a stabilit legarea prin oxigen a ionului NO_2^- în pentaminele $[M(NH_3)_5ONO]^{n+}$, adică formularea lor ca nitrito-pentamine și s-a urmărit izomerizarea acestora la formele nitro corespunzătoare.

Modificările observate în frecvențele de valență ν_{as} și ν_s au fost de asemenea folosite de Goodgame și Hittchmann [6, 7] pentru stabilirea modului de coordinare al ionului NO_2^-, în combinațiile complexe ale nichelului, menționate mai sus. Rezultatele obținute indică prezența grupărilor nitrito în combinațiile de culoare albastră și sînt concordante cu formularea nitro pentru combinațiile de culoare roșie. De asemenea, pe această cale a fost pus în evidență echilibrul nitro-nitrito, care se stabilește pentru combinația $[Ni(N,N\text{-dimetilen})_2(ONO)_2]$ în cloroform.

Pentru determinarea atomului donor al ionului NO_2^- pot fi folosite şi spectrele electronice ale combinaţiilor complexe respective. Distincţia pe această cale între nitro şi nitrito-combinaţii se bazează pe faptul că cei doi liganzi NO_2^- şi ONO^- ocupă poziţii diferite în seria spectrochimică [9]. Astfel gruparea nitro produce valori Δ mari şi se situează între o-fenantrolină şi ionul cian, în timp ce gruparea nitrito produce un cîmp mult mai slab şi se situează aproape de ionii hidroxil şi formiat, în această serie.

Diferenţa observată din acest punct de vedere între ionul NO_2^- legat prin azot şi acelaşi ion legat prin oxigen se explică în mod obişnuit prin faptul că, în primul caz, poate să aibă loc un transfer considerabil de densitate electronică de la orbitalele $d\pi$ ale metalului la o orbitală vacantă π, antiliantă, localizată mai ales la atomul de azot [10]. Acest lucru stabilizează orbitalele $d\pi$ ale metalului (orbitalele neliante d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) în combinaţiile complexe în care ceilalţi liganzi nu formează legături π, ceeace conduce la creşterea valorii lui Δ.

Folosind poziţiile diferite ale celor două grupări în seria spectrochimică, Schmidtke [11] atribuie modul de legare al ionului NO_2^- în nitro-pentaminele de rodiu şi iridiu $[Rh(NH_3)_5NO_2]X_2$ şi $[Ir(NH_3)_5NO_2]X_2$.

Pe baza criteriilor indicate — benzile IR ale ligandului nitro şi nitrito şi poziţia benzilor $d-d$ ale combinaţiei respective — cele două modificaţii pot fi relativ uşor identificate, în cazurile în care pentru aceeaşi combinaţie sînt cunoscute ambele forme.

Pentru cazurile în care este cunoscut numai un singur izomer, identificarea sigură, pe cale spectrochimică a modului de legare, nu pare posibilă chiar dacă cîmpul creat de gruparea nitro este întotdeauna mai mare decît acela al grupării nitrito.

Cercetînd cinetica de acvatizare a unor combinaţii complexe de crom, Fee şi colaboratorii [5] au sintetizat şi caracterizat două nitrito-combinaţii ale acestui element, anume cis- şi trans-$[Cren_2(ONO)_2]^+$. Deoarece nici unul din criteriile spectroscopice indicate mai sus nu pot fi aplicate cu suficientă siguranţă la atribuirea modului de coordinare în aceşti compuşi, autorii menţionaţi indică un al treilea criteriu pentru distingerea izomerilor nitro şi nitrito. Acest criteriu care se bazează pe spectrul electronic al ligandului este aplicabil în cazurile în care numai unul din izomerii de legătură este cunoscut, cum este cazul pentru combinaţiile de crom.

Autorii pornesc de la considerarea spectrului electronic de energie joasă al ionului nitrit, liber în soluţie apoasă, în care se pot pune în evidenţă două benzi slabe la 353 mμ şi 300 mμ şi o bandă intensă la 210 mμ. Pe baza atribuirilor făcute de Ballhausen şi Gray [12], tranziţia care duce la absorbţia de la 353 mμ, este o tranziţie importantă din punctul de vedere considerat, deoarece ea implică excitarea unui electron, din perechea neparticipantă la azot, într-o orbitală π antiliantă, localizată în special pe acelaşi atom. Dacă perechea neparticipantă a azotului este interesată într-o legătură σ puternică, cum este cazul în nitro-combinaţii (sau în combinaţiile care conţin gruparea nitrit în punte cu legătura $-O-N\langle^{O}$) energia acestei

tranziții va fi modificată într-o măsură considerabilă și prin urmare în regiunea 350 mμ nu va apărea nici o absorbție. Spre deosebire de acestea, pentru nitrito-combinații se prevede absorbție în regiunea considerată.

Datorită structurii fine a acestei benzi structură care se menține chiar în soluție apoasă, diferențierea devine și mai importantă. În combinațiile *cis*- și *trans*-$[Cren_2(ONO)_2]ClO_4$ ca și în diverse nitrito-combinații anorganice cunoscute, Fee și colaboratorii au observat atît banda cît și structura ei fină.

Acest criteriu pentru stabilirea modului de coordinare al ionului NO_2^- este valabil cu condiția ca sistemul respectiv să nu prezinte absorbție în regiunea considerată, condiție care în unele cazuri nu este realizată în combinațiile complexe. Cu toate acestea datorită structurii ei vibronice această bandă poate fi folosită ca mijloc de orientare chiar în cazurile în care este acoperită de alte absorbții.

Pentru a realiza condiții optime de observare a benzii și pentru a face posibilă rezolvarea ei în nitrito compușii anorganici, autorii menționați mai sus indică folosirea unor solvenți ca DMF și DMSO. Astfel, de exemplu, în spectrele electronice ale combinațiilor $[Cr(NH_3)_5ONO](ClO_4)_2$, $[Co(NH_3)_5ONO](ClO_4)_2$, și *cis*-$[Co(NH_3)_4(ONO)_2]ClO_4$ în DMF sînt observate în regiunea considerată maxime ascuțite, iar în soluție apoasă numai umere, în timp ce combinațiile $[Co(NH_3)_5NO_2](ClO_4)_2$, *cis*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]ClO_4$ și *trans*-$[Coen_2(NO_2)_2]ClO_4$ nu prezintă absorbție în această regiune.

Pentru o clasă specială de combinații complexe, și anume pentru acelea reprezentate de combinația $[PtH(NO_2)(PEt_3)_2]$, spectrul de rezonanță magnetică protonică se dovedește un criteriu bun pentru stabilirea modului de legare al ionului NO_2^- [13], sau al modificărilor survenite în acest mod de coordinare.

Pe baza spectrului IR combinația *trans*-$[PtH(NO_2)(PEt_3)_2]$ a fost formulată de Chatt și Shaw [14] ca o nitro-combinație. Dacă aceasta ar fi structura, în soluție benzenică ar fi de așteptat o anumită scindare și / sau o lărgire a rezonanței protonului datorită azotului situat în poziție trans (azotul 14, spin 1, produce, de obicei, o scindare și o lărgire a rezonanței protonului). Deoarece absorbția observată este foarte ascuțită, s-a ajuns la concluzia că în aceste condiții, combinația menționată se găsește sub forma nitrito-izomerului $[PtH(ONO)(PEt_3)_2]$.

(Din cauza absorbției puternice a benzenului, spectrul IR în benzen este o indicație puțin sigură a modului de legare.)

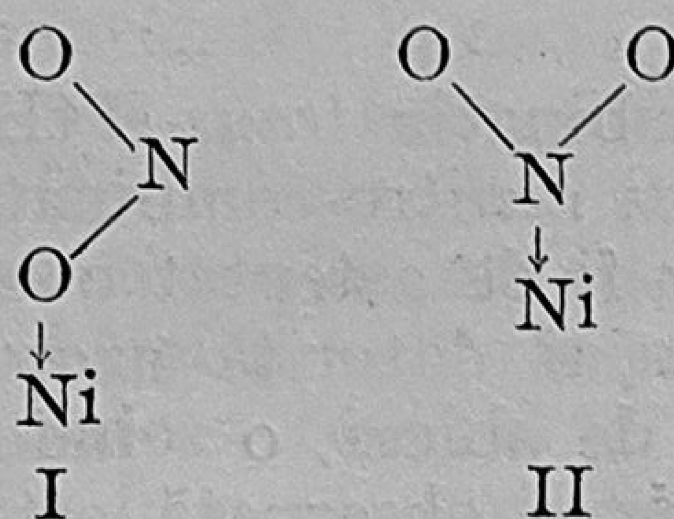
Modificarea în tipul de legătură, observată la dizolvarea combinației $[PtH(NO_2)(PEt_3)_2]$ în benzen, poate fi corelată cu efectul de labilizare trans, foarte puternic al ligandului hidrogen.

Pentru a întregi problema izomeriei de legătură, generată de ionul NO_2^-, este necesar să se considere și unele aspecte referitoare la factorii care determină modul de legare al acestuia într-o combinație complexă dată. Din acest punct de vedere trebuie precizat încă de la început că deși se constată tendințe generale, factorii care determină modul de legare al acestui ion nu sînt complet definiți.

Obținerea nitrito-pentaminelor nestabile de forma $[M(NH_3)_5ONO]^{n+}$ (unde M = Cr (III), Co (III), Rh (III), Ir (III) și Pt (IV) a fost atribuită unei cinetici neobișnuite de formare [4, 2, 3] în care legătura puternică metal-oxigen a hidroxo-intermediarului $[M(NH_3)_5OH]^{n+}$ nu se rupe în reacția cu N_2O_3. Cu excepția nitrito-pentaminei de crom, celelalte nitrito-pentamine se reanranjează apoi — printr-un proces intramolecular — la nitro-izomerii corespunzători, mult mai stabili din punct de vedere termodinamic.

Coordinarea prin oxigen a ionului nitrit în combinațiile de nichel, indicate mai sus, nu poate fi determinată de un factor cinetic, deoarece aceste combinații sînt obținute în soluție alcalină, care exclude reacția cu N_2O_3, datorită faptului că acesta se formează în soluții slab acide. Din această cauză, Goodgame și Hitchmann [6] consideră că factorul determinant pentru formarea nitrito-combinațiilor de nichel, este de origine sterică.

Într-o combinație ca $[Ni(NH_3)_4(NO_2)_2]$, cele patru molecule de amoniac exercită o împiedicare sterică mică sau nici o împiedicare sterică, la apropierea atomului de azot al ionului NO_2^-, cu structură unghiulară. Cu toate acestea, în cazul combinațiilor complexe, care conțin în patru poziții de coordinare situate în același plan liganzi voluminoși, ca etilendiamine substituite, apropierea axială a ionului NO_2^-, printr-un atom de oxigen (cum se indică prin formula I), conduce la o împiedicare sterică mai mică între anion și diamină, decît coordinarea prin azot (cum se indică prin formula II). În astfel de cazuri în care anionul poate coordina în mai multe moduri cu cerințe spațiale diferite, interacțiile sterice anion-diamină, pot influența într-o măsură hotărîtoare structura adoptată de combinația complexă respectivă.



I II

Este interesant de semnalat faptul că în combinația $[Nipy_4(ONO)_2]$ cele patru cicluri piridinice determină o repulsie sterică suficientă, pentru a conduce la o nitrito-combinație.

Acest lucru poate fi înțeles dacă se ține seama de faptul că în combinația $[Ni\,py_4Cl_2]$ ciclurile piridinice sînt astfel orientate încît fac cu planul $Ni-N_4$ un unghi de $\sim 45°$.

Pe baza acestor interacții sterice, Goodgame și Hichmann explică coordinarea prin oxigen a ionului NO_2^-, în combinațiile complexe de nichel, în care drept liganzi neutri funcționează diamine substituite, în general, voluminoase și coordinarea prin azot unui efect steric mai mic exercitat de aminele mai puțin voluminoase.

Urmărind efectul legăturii π al celorlalți liganzi asupra ionului nitrit în combinațiile complexe ale paladiului și platinei, de forma $[ML_2(NO_2)_2]$,

Burmeister şi Timmer [15] au arătat că există o corelaţie între capacitatea de a forma legături π a liganzilor neutri şi frecvenţele de valenţă N—O ale ionului nitrit coordinat. Acest lucru este interpretat pe baza gradului de legătură π între orbitalele $d\pi$ ocupate ai metalului şi orbitala vacantă π, antiliantă a ionului NO_2^-. În combinaţiile complexe, în care liganzii neutri prezintă o tendinţă accentuată de a forma legături π, apare posibilitatea de trecere de la coordinarea prin azot a ionului NO_2^-, la coordinarea prin oxigen.

O astfel de modificare ar fi analogă cu aceea care a fost observată la tiocianato-combinaţiile asemănătoare şi ar sublinia contribuţia factorilor electronici, în determinarea modului de coordinare.

b. TIO- ŞI IZOTIOCIANATO-COMBINAŢII

În ultima vreme, studiul tiocianato-complecşilor metalelor tranziţionale a căpătat o atenţie considerabilă. Cercetările în acest domeniu sînt orientate, în special, în sensul elucidării factorilor care determină modul de legare al ionului SCN^- la ionul metalic, într-ocombinaţie complexă dată.

Ionul SCN^-, :N=C—S̤̈: — poate funcţiona de asemenea ca un ligand ambidentat. Astfel, acesta poate utiliza pentru coordinare la ionul metalic central fie atomul de sulf (M — SCN), conducînd la tiocianato-complecşi, fie atomul de azot (M—NCS), conducînd la izotiocianato-complecşi.

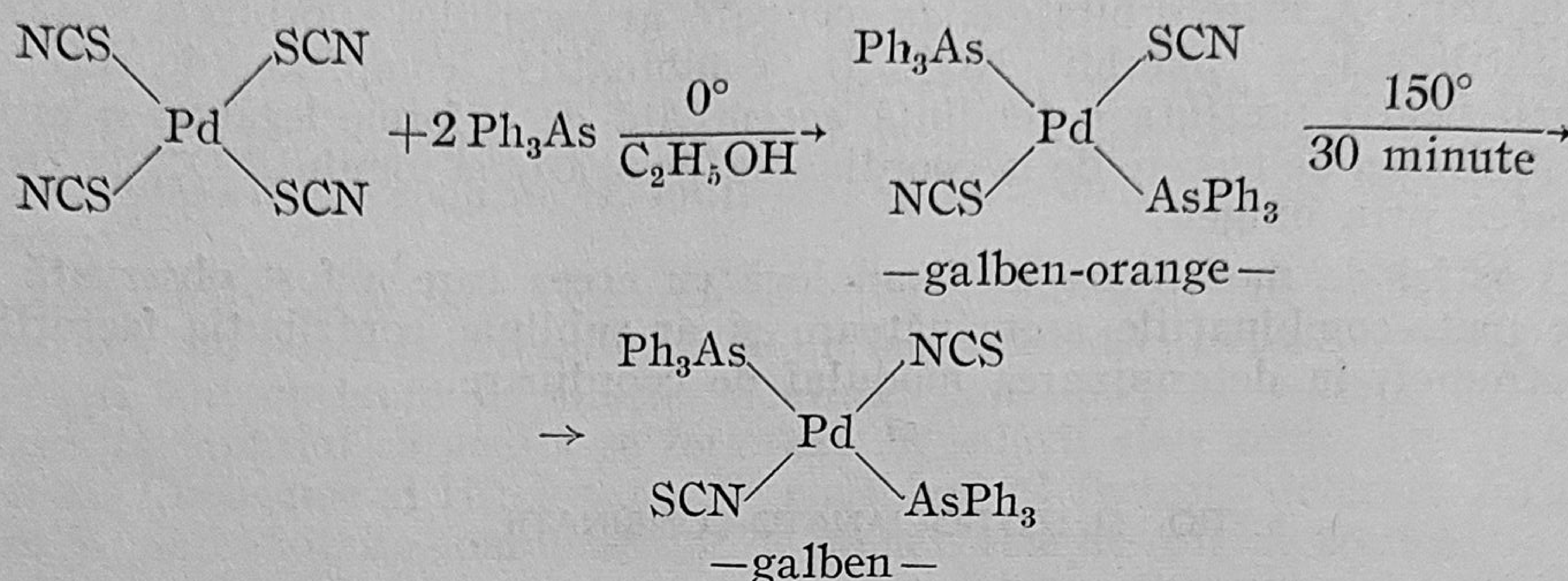
Ca şi în cazul combinaţiilor complexe, conţinînd ca ligand ionul NO_2^-, şi în acest caz, se constată că deşi numărul combinaţiilor conţinînd ionul SCN^- legat prin sulf, sau prin azot este relativ mare, numărul cazurilor de izomerie propriu-zisă, adică de existenţă a doi compuşi cu aceeaşi compoziţie, este relativ mic.

Primii izomeri de legătură, datorită modului de coordinare a ionul SCN^-, sînt aceia ai combinaţiilor $[Pt(AsPh_3)_2(CNS)_2]$ şi $[Pt\,dipy(CNS)_2]$, preparaţi de Basolo şi Burmeister [16]. (Simbolurile SCN^- şi NCS^- reprezintă legarea acestui ion prin S — , respectiv prin N — ; CNS^- indică fie faptul că nu e cunoscut atomul donor, fie că acest ion nu e legat coordinativ.)

La sinteza acestor perechi de izomeri, autorii pornesc de la observaţia importantă făcută de Turco şi Pecile [17], şi anume că în combinaţiile complexe ale paladiului şi platinei, ionul SCN^- se poate lega la ionul central fie prin atomul de azot, fie prin cel de sulf, în funcţie de natura celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare.

Astfel, de exemplu, în combinaţiile $[M(SCN)_4]^{2-}$ şi $[M(NH_3)_2(SCN)_2]$, ionul SCN^- se leagă prin sulf, în timp ce în combinaţia $[M(PR_3)_2(NCS)_2$ este legat prin azot. Rezultă că în aceste sisteme ar putea exista liganzi de limită, pentru care diferenţa de energie între izomerii M—SCN şi M—NCS să fie mică. Trifenil-arsina s-a dovedit a fi un astfel de ligand de limită între trifenil-fosfină care conduce la legături Pd—SCN şi trifenil-stibină care conduce la legături Pd—SCN. Folosind acest ligand, Basolo şi Bur-

meister au reușit să obțină prima pereche de izomeri de legătură în aceste sisteme, adică au reușit să separe produsul cinetic nestabil, înainte ca acesta să se rearanjeze la izomerul stabil, cum se indică în reacțiile:



Izomerul în care legătura se realizează prin sulf, este stabil la temperatura camerei în stare solidă timp de săptămîni, dar se rearanjează ușor la temperatură ridicată, iar în soluție dă imediat izomerul în care legătura se realizează prin azot.

Alte exemple de izomeri de legătură sînt tiocianato-pentaminele de rodiu (III) și iridiu (III), preparate de Schmidke [11].

Spre deosebire de izomerii de legătură plan-pătrați ai paladiului, obținuți de Basolo și Burmeister, pentru care modificația cu legătură prin sulf este destul de nestabilă, rearanjîndu-se chiar la temperatura camerei la forma izotiocianato, perechile de izomeri $[Ir(NH_3)_5CNS]^{2+}$ și $[Rh(NH_3)_5CNS]^{2+}$ se dovedesc a fi mult mai stabile. Din randamentele realizate la obținerea lor, ca și din alte rezultate, se ajunge la concluzia că izomerii în care legătura se realizează prin azot, sînt mai stabili din punct de vedere termodinamic.

Se constată de asemenea, că modificația în care legătura se realizează prin sulf, este mult mai ușor disponibilă pentru combinația de iridiu decît pentru cea de rodiu, ceea ce se poate explica prin creșterea caracterului de clasă „b“, în seria Co (III), Rh (III), Ir (III), în clasificarea lui Chatt-Ahrland-Davies [18].

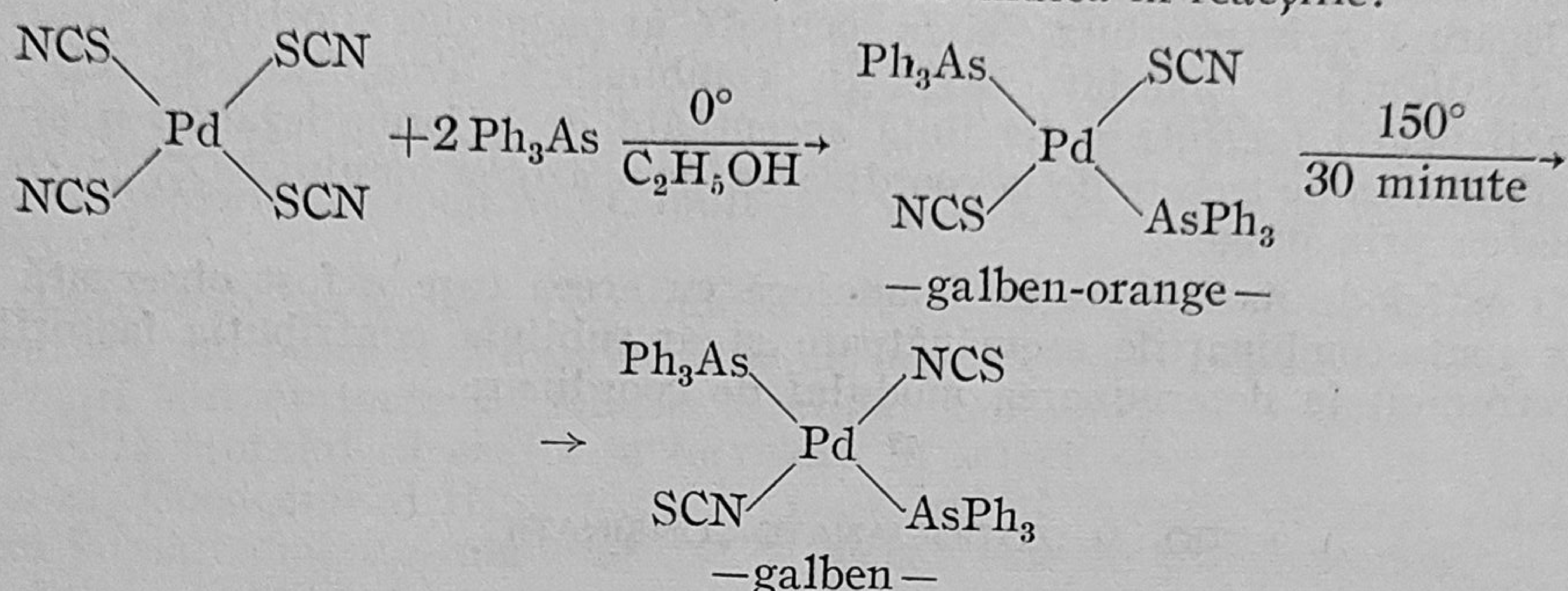
Farona și Wojcicki [19] au extins cercetările de acest gen asupra tiocianato-complecșilor unor metale tranziționale, în stări de valență joasă.

Pornind de la ideea, că derivații tiocianici ai carbonililor metalici ar putea să procure sisteme convenabile pentru un studiu sistematic al diferiților factori, care determină un tip de legătură metal — CNS, față de altul, autorii menționați efectuează o serie de cercetări asupra derivaților carbonilului de mangan de forma $Mn(CO)_5X$ (X=ligand anionic monodentat).

Stabilitatea relativ mare, ca și simetria moleculară a acestor combinații ar permite cercetarea efectelor stereochimice asupra modului de legare, iar efectele electronice ar putea fi urmărite pe specii izostructurale.

Rezultatele cercetărilor efectuate de Farona și Wojcicki, asupra combinației $Mn(CO)_5(CNS)$, conduc la atribuirea legăturii prin sulf a ionului

meister au reușit să obțină prima pereche de izomeri de legătură în aceste sisteme, adică au reușit să separe produsul cinetic nestabil, înainte ca acesta să se rearanjeze la izomerul stabil, cum se indică în reacțiile:



Izomerul în care legătura se realizează prin sulf, este stabil la temperatura camerei în stare solidă timp de săptămîni, dar se rearanjează ușor la temperatură ridicată, iar în soluție dă imediat izomerul în care legătura se realizează prin azot.

Alte exemple de izomeri de legătură sînt tiocianato-pentaminele de rodiu (III) și iridiu (III), preparate de Schmidke [11].

Spre deosebire de izomerii de legătură plan-pătrați ai paladiului, obținuți de Basolo și Burmeister, pentru care modificația cu legătură prin sulf este destul de nestabilă, rearanjîndu-se chiar la temperatura camerei la forma izotiocianato, perechile de izomeri $[Ir(NH_3)_5CNS]^{2+}$ și $[Rh(NH_3)_5CNS]^{2+}$ se dovedesc a fi mult mai stabile. Din randamentele realizate la obținerea lor, ca și din alte rezultate, se ajunge la concluzia că izomerii în care legătura se realizează prin azot, sînt mai stabili din punct de vedere termodinamic.

Se constată de asemenea, că modificația în care legătura se realizează prin sulf, este mult mai ușor disponibilă pentru combinația de iridiu decît pentru cea de rodiu, ceea ce se poate explica prin creșterea caracterului de clasă „b", în seria Co (III), Rh (III), Ir (III), în clasificarea lui Chatt-Ahrland-Davies [18].

Farona și Wojcicki [19] au extins cercetările de acest gen asupra tiocianato-complecșilor unor metale tranziționale, în stări de valență joasă.

Pornind de la ideea, că derivații tiocianici ai carbonililor metalici ar putea să procure sisteme convenabile pentru un studiu sistematic al diferiților factori, care determină un tip de legătură metal — CNS, față de altul, autorii menționați efectuează o serie de cercetări asupra derivaților carbonilului de mangan de forma $Mn(CO)_5X$ (X=ligand anionic monodentat).

Stabilitatea relativ mare, ca și simetria moleculară a acestor combinații ar permite cercetarea efectelor stereochimice asupra modului de legare, iar efectele electronice ar putea fi urmărite pe specii izostructurale.

Rezultatele cercetărilor efectuate de Farona și Wojcicki, asupra combinației $Mn(CO)_5(CNS)$, conduc la atribuirea legăturii prin sulf a ionului

SCN^-, în compusul în stare solidă, aproape complet prin azot în acetonitril, în timp ce în diclor metan, 1,2-diclor etan, cloroform și acetat de etil, se stabilește un echilibru între cele două forme.

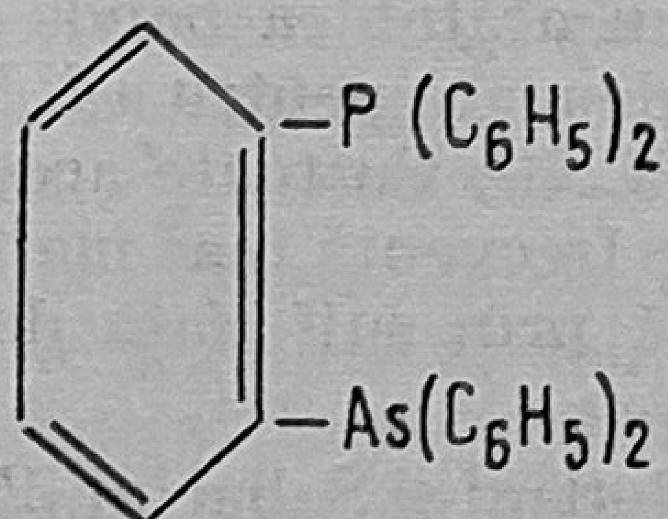
Studiile efectuate asupra soluțiilor acestei combinații, în diverși solvenți, conduc la concluzia că echilibrele între cei doi izomeri, se stabilesc repede și sînt influențate de natura solventului întrebuințat. Aceste constatări indică o diferență foarte mică de energie între cei doi izomeri.

Prin reacția combinației $Mn(CO)_5NCS$ cu liganzi neutri ca amine, fosfine, arsine sau stibine, aceiași autori [19] au preparat altă serie de derivați tiocianici ai carbonilului de mangan (I), cu formulele generale $Mn(CO)_4L(SCN)$ și $Mn(CO)_3L_2(CNS)$.

Studiile efectuate asupra acestor tiocianato-carbonili, pentru elucidarea modului de coordinare, conduc la concluzia că (*a*) toți tetracarbonilii conțin ionul SCN^- legat prin sulf, atît în stare solidă cît și în soluție de cloroform, (*b*) în tricarbonilii cis, conținînd amine, și 1,2-bi (difenil) fosfino etan, ionul SCN^- este legat prin azot, iar în aceia conținînd trifenilarsina și trifenilstibina, ionul SCN^- este legat prin sulf și (*c*) tricarbonilii trans conțin toți ionul SCN^- legat prin azot.

Pe lîngă exemplele indicate mai sus de izomerie tiocianato (M—SCN) — — izotiocianato (M—NCS), în literatura de specialitate sînt semnalate combinații în care se stabilește o legătură mixtă M—SCN și M—NCS în aceeași moleculă. Astfel, Stabatini și Bertini [20] interpretează spectrul IR al combinației $[Pd(4,4'-dimetil\ dipy)(NCS)_2]$ ca indicînd prezența în această moleculă a unei grupe NCS legată prin sulf și a celeilalte prin azot.

Pe baza spectrelor IR și electronice, ale combinației $[Pd(C_{30}H_{24}AsP)(SCN)(NCS)]$ (unde ligandul neutru este difenil(*o*-difenil-arsino)fenil fosfina



Nicpon și Meck [21] stabilesc coordinarea unui ion SCN^- prin azot și a celuilalt prin sulf.

Problema determinării atomului prin intermediul căruia se leagă ionul SCN^- la un ion metalic central dat, adică natura atomului donor a fost mult studiată prin analiza spectrelor IR ale combinațiilor complexe respective [22, 23, 24]. Pe baza acestor studii s-au stabilit o serie de corelații folositoare, între modul de coordinare al acestui ion și parametrii spectrali respectivi. Inițial studiul spectrelor IR ale acestor combinații, în scopul folosirii lor drept criteriu pentru a distinge între coordinarea prin azot sau prin sulf a ionului SCN^-, a fost restrîns la regiunea cu frecvențe mai mari de 400 cm^{-1} și a urmărit, în special, modurile interne de vibrație ale acestui

ion, adică frecvențele vibrațiilor de valență C—S, C—N și de deformare N—C—S.

Diferiți cercetători [17, 22, 23, 24] au observat că frecvența de valență C—S are valori diferite pentru cele două modificații izomere, și prin urmare această frecvență poate servi drept criteriu al modului de coordinare.

Astfel față de frecvența de valență C—S a tiocianatului „ionic", așa cum se observă în KSCN (749 cm^{-1}), în spectrele izotiocianaților complecși această frecvență este deplasată spre numere de undă mai mari, iar în spectrele tiocianaților spre numere de undă mai mici.

Turco și Pecile [17] dau următoarele domenii:

M — SCN	690 — 720 cm^{-1}
M — NCS	780 — 860 cm^{-1}.

O frecvență de valență C—S mai mare în izotiocianați decît în tiocianați a fost explicată [22, 23, 24,] pe baza caracterului de dublă legătură mai mare a legăturii C—S în combinațiile complexe de tipul M—NCS, față de cele de tipul M—SCN.

Pe baza acestui criteriu s-a stabilit că în combinațiile complexe de forma $[L_2Pt(CNS)_2]$ și $[L_2Pd(CNS)_2]$ legătura ionului SCN^- se schimbă în funcție de natura celorlalți liganzi din sfera de coordinație. Ca o consecință a acestei observații, Turco și Pecile [17] arată că printr-o alegere judicioasă a liganzilor ar fi posibil să se obțină izomeri de legătură, ceea ce după cum s-a arătat a și fost realizat de Basolo și Burmeister [16].

Un alt mod de vibrație al ionului SCN^-, care a fost de asemenea studiat în scopul folosirii lui pentru determinarea atomului donor al acestui ligand este vibrația de valență C—N.

Michell și Williams [23] au arătat că banda datorită vibrației C—N nu prezintă o variație suficient de mare pentru a fi folosită drept criteriu pentru modul de legare al ionului SCN^-. Cu toate acestea, în unele cazuri această bandă este mai ascuțită și de frecvență mai înaltă în combinațiile complexe în care legătura se realizează prin sulf, față de cele în care legătura se realizează prin azot.

Astfel, după cum a arătat Bertini și Sabatini [20] în combinațiile complexe cu formula generală $[PdL_2(NCS)_2]$, în care L este un ligand neutru, banda corespunzătoare vibrației de valență C—N are forme și valori caracteristice, pentru cele două modificații, și anume: mai mare ca 2100 cm^{-1} și ascuțită pentru tiocianați (M—SCN) și mai mică sau egală cu 2100 cm^{-1} și largă pentru izotiocianați (M—NCS).

Pe lîngă cele două frecvențe ν_{C-S} și ν_{C-N} pentru stabilirea tipului de legătură al ionului SCN^- în combinații complexe a fost folosită de asemenea frecvența de deformare NCS [20, 24]. Această frecvență are valori caracteristice în funcție de natura atomului donor al ligandului, și anume: o singură bandă situată între 460 și 490 cm^{-1} pentru izotiocianați (M—NCS) și o bandă între 410 și 440 cm^{-1}, adesea cu sateliți mai slabi la frecvențe mai înalte, pentru tiocianați (M—SCN).

Din cele indicate mai sus reiese că în combinațiile complexe care conțin legături M—NCS, frecvența de deformare N—C—S este foarte asemănătoare cu aceea a ionului necoordinat — observată în tiocianatul de potasiu — , în timp ce în combinațiile care conțin legături M—SCN, această frecvență este mai joasă și scindată în mai multe componente. Frecvența mai înaltă a modului de deformare N—C—S, în combinațiile conținînd legături M—NCS, se poate explica folosind același argument ca și în cazul frecvenței de valență C—S. De asemenea faptul că legăturile M—S—C— sînt întotdeauna neliniare, explică multiciplitatea frecvențelor de deformare S—C—N.

Sabatini și Bertini [20] au atras atenția asupra faptului că stabilirea modului de legătură a ionului SCN^- numai din analiza frecvențelor de valență C—S poate fi uneori inexactă, dacă cercetarea spectrului IR nu se extinde pînă la regiunea frecvențelor de deformare N—C—S. Aceasta rezultă din faptul că prima armonică a modului de deformare a grupării NCS, legată prin sulf, are o intensitate comparabilă cu aceea a absorbției datorită vibrației C—S, iar frecvența ei este situată în domeniul 820 — 880 cm^{-1}, astfel încît poate fi atribuită în mod eronat vibrației de valență C—S, a unei combinații complexe de tipul M—NCS.

Astfel, de exemplu, în spectrul combinației $[Pd(As(n-C_4H_9)_3)_2(SCN)_2]$ se găsesc următoarele benzi 846, 452 și 422 cm^{-1} ca și o bandă ascuțită la 2 115 cm^{-1} (C—N), care indică legătura Pd—S. Datorită acestui fapt, banda de la 846 cm^{-1} trebuie să fie considerată ca prima armonică a deformării fundamentale NCS de la 422 cm^{-1}. În mod asemănător, benzile de la 848 și 855 cm^{-1} prezente în spectrele combinațiilor cis- și trans- — $[Ptpy_2(SCN)_2]$ sînt atribuite armonicelor frecvențelor de deformare găsite la 425 și 426 cm^{-1}. Aceste date indică legătura prin sulf în combinațiile complexe considerate.

Din această cauză, autorii menționați mai sus au extins domeniul de cercetare al spectrelor IR ale combinațiilor complexe de tipul $ML_2(NCS)_2$, pentru a include și regiunea 800—400 cm^{-1}.

În afară de benzile corespunzătoare modurilor de vibrație proprii ligandului, stabilirea modului de legătură al ionului SCN^-, într-o combinație complexă dată, se poate face și folosind benzi care nu apar în ligandul liber, ci numai în urma procesului de coordinare. Astfel de absorbții ca cele atribuite vibrațiilor de valență M—N (sau M—S), deformării M—N—C (sau M—S—C), ca și altor moduri de deformare, trebuie să apară în regiunea IR îndepărtat. Dintre acestea drept criteriu al tipului de legătură a fost folosită numai vibrația de valență M—N (M—S), care apare la frecvența cea mai înaltă, datorită faptului că modurile de deformare care apar la frecvențe joase, n-au putut fi atribuite.

Rezultatele cercetărilor efectuate în acest sens [25] arată posibilitatea de a distinge între ionii SCN^- legați prin sulf și cei legați prin azot, din spectrele lor IR în regiunea 400—200 cm^{-1}. Astfel, izotiocianații produc benzi puternice la frecvențe ușor superioare frecvențelor de valență M—Cl observate în cloro-complecșii corespunzători (presupunînd aceeași simetrie), în timp ce tiocianații dau benzi de intensitate medie, care pentru cazurile

studiate, sînt situate aproximativ între vibrațiile de valență metal-halogen, ale cloro- și bromo complecșilor corespunzători.

Ca și în cazul izomeriei de legătură generată de ionul NO_2^-, stabilirea modului de legare a ionului SCN^-, în cele două forme izomere, se poate face folosind poziția benzilor atribuite tranzițiilor *d—d*. Ionul SCN^- legat prin sulf se găsește în seria spectrochimică în apropierea clorului, și din această cauză este de așteptat un parametru Δ relativ mic. Din contră, ionul SCN legat prin azot produce valori Δ mult mai mari, situate între acelea ale H_2O și NH_3. Acest criteriu a fost folosit de Schmidtke [11] pentru atribuirea modului de legare a ionului SCN^-, în cele două perechi de pentamine ale rodiului și iridului.

Pentru o clasă specială de combinații complexe, și anume pentru combinațiile de forma trans—[PtH(SCN) $(PEt_3)_2$] se poate folosi — ca și în cazul nitro-combinației respective — drept criteriu al tipului de legătură, spectrul de rezonanță magnetică protonică [13]. În spectrul combinației indicate mai sus în soluție benzenică se observă două grupe de absorbție de rezonanță, una prezentînd maxime ascuțite pe care autorii o atribuie combinației de tipul M—SCN, iar alta prezentînd un maxim larg, datorită cuplării cu azotul grupei izotiociano. În același mod se comportă și combinația conținînd trietilarsină, [PtH (SCN)$(AsEt_3)_2$], în spectrul căreia apar maxime ascuțite atribuite combinației cu legătură M—SCN și un maxim larg, atribuit combinației de tipul M—NCS, ceea ce indică un echilibru între cele două modificații.

Stabilirea în aceste condiții a unui echilibru între cele două forme ale combinației [PtH(SCN)$(PEt_3)_2$] formulate, pe baza spectrului de absorbție IR ca un izotiocianat, se explică prin efectul de labilizare trans foarte mare al hidrogenului.

Problema comportării coordinative a acestui ligand bifuncțional este o problemă complicată, după cum reiese din numeroasele explicații existente în literatura de specialitate pentru interpretarea ei. Fiecare din aceste interpretări se bazează pe o serie de date experimentale, dar nici una nu are aplicabilitate generală. Cu alte cuvinte, o explicație completă a preferinței unui ion metalic dat pentru atomul de sulf al ligandului în unele combinații și pentru atomul de azot în altele lipsește încă.

În cele ce urmează se vor discuta diferiți factori, considerați a contribui la determinarea modului de legare al ionului SCN^- la un ion metalic dat. Studiile efectuate în acest sens au stabilit că atît factorii sterici cît și factorii electronici pot fi determinanți pentru modul de legare al ionului SCN^-, în combinații complexe.

Coordinarea ionului SCN^-, prin atomul de azot sau prin cel de sulf, este determinată în primul rînd de natura atomului metalic central.

Diverși autori au observat că trecerea de la legătura M—NCS la legătura M—SCN coincide pentru diferitele metale aproximativ cu modificarea în stabilitatea halogeno-complecșilor metalici de la $F^- > Cl^- > Br^- > J^-$ la $J^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Acest lucru este echivalent cu a spune că ionii meta-

lelor grele formează de preferință tiocianați (M—SCN), în timp ce ionii metalelor mai ușoare din prima serie tranzițională formează de preferință izotiocianați (M—NCS).

Pentru interpretarea acestei variații în modul de legătură au fost propuse diverse explicații. O primă explicație se bazează pe clasificarea lui Chatt, Ahrland și Davies [18] a elementelor după afinitățile lor relative pentru liganzi și pe generalizarea lui Pearson [26] după care acizii tari se leagă de preferință la baze tari, iar acizii slabi se leagă puternic la baze slabe.

Pe baza acestor clasificări, modificarea în legătura ionului SCN^- se explică prin preferința sulfului din ionul SCN^- pentru acizi slabi, metalele din clasa (*b*) și a azotului, pentru acizii tari, metalele din clasa (*a*). Termenii „slab" și „tare" caracterizează substanțe care sînt polarizabile, respectivi nepolarizabile. Generalizarea modului de legare a ionului SCN^-, indicată mai sus, este valabilă numai pentru combinațiile complexe, în care ionul SCN este singurul ligand.

Astfel, în general, se observă că ionii metalelor grele ca Pt(II) și Hg(II) formează tiocianați complecși (M—SCN), în timp ce ionii metalelor din prima serie tranzițională, mai ușoare ca Ni(II), Cu(II), formează izotiocianați (M-NCS).

Pentru elementele de limită, care au proprietăți intermediare între acelea ale clasei (*a*) extreme, și clasei (*b*) extreme, comportare care a fost stabilită pentru unele elemente din a doua serie de tranziție ca Pd(II) și Cd(II) etc. se poate prevedea existența unui amestec al celor doi izomeri în soluție. Astfel în sistemul Cd(II)$-CNS^-$, în soluție apoasă, s-au pus în evidență ambele specii anume Cd—NCS și Cd—SCN, în timp ce în aceleași condiții ceilalți doi membri ai grupei formează numai un tip de legătură, și anume Zn—NCS, respectiv Hg—SCN.

Pentru elementele al căror caracter de clasă (*a*) sau (*b*) nu se poate stabili în mod clar, au fost produse diferite intrepretări pentru a se explica de ce un ion metalic dat, manifestă uneori caracter tare și alteori caracter slab. Aceste interpretări se referă, în general, la factori ca: starea de oxidare a ionului metalic central [27], natura celorlalți liganzi, prezenți în sfera de coordinație [17], factori sterici [28], sarcina efectivă a metalului [19].

Astfel, Jorgensen arată că un metal dat într-o stare de oxidare înaltă sau joasă, prezintă caracter (*b*), deci poate forma legături M—SCN, în timp ce într-o stare de oxidare intermediară, manifestă caracter (*a*) pronunțat, deci legătura cu ionul SCN^-, poate fi de tipul M—NCS. În acest sens, fiecare stare de oxidare a unui atom metalic dat trebuie privită ca un acceptor diferit. Astfel, de exemplu, în starea de valență doi, fierul manifestă comportare pronunțată de clasă (*a*), în timp ce fierul trivalent se comportă ca un element de clasă (*b*).

Turco și Pecile [17] subliniază contribuția celorlalți liganzi, prezenți în sfera de coordinare a unei combinații complexe la determinarea caracterului de clasă (*a*) sau (*b*) a atomului metalic central respectiv. Pentru combinațiile complexe ale platinei și paladiului bivalent, ei observă că

ionul SCN^- se leagă prin azot sau prin sulf, în funcţie de natura celorlalţi liganzi prezenţi, în sfera de coordinare.

Diferenţa observată între combinaţiile complexe ale platinei şi paladiului conţinînd amoniac, $[M(NH_3)_2(SCN)_2]$, în care legătura se realizează prin sulf şi cele conţinînd trietilfosfină $[M(PR_3)_2(NCS)_2]$, în care legătura se realizează prin azot, a fost atribuită capacităţii fosfinei de a forma legături π.

Turco şi Pecile ajung la concluzia că în aceste sisteme, liganzi ca fosfinele care pot forma legături π favorizează legătura M—NCS, pentru următoarele considerente. Deşi atomul de sulf este un donor σ mai slab decît atomul de azot, legătura M—S poate fi stabilizată în urma unui transfer de densitate electronică de la orbitalele d neliante, ocupate ale atomului central (d_{xy}, d_{yz} şi d_{xz}) la orbitalele π antiliante, vacante, localizate la atomul de sulf, ca şi la orbitalele d vacante ale acestui atom.

Contribuţia acestui efect de stabilizare suplimentară depinde de disponibilitatea electronilor metalului. În prezenţa unor liganzi acceptori π puternici, cum sînt considerate fosfinele, electronii d ai metalului devin mai puţin disponibili pentru legătura M—S, ceea ce îndepărtează sursa de stabilizare suplimentară a acestei legături.

Cu alte cuvinte, prezenţa în aceste sisteme a liganzilor care formează legături π puternice are drept consecinţă reducerea densităţii electronice la metal şi prin urmare modificarea comportării acestuia, de la metal slab, sau de clasă (b), la metal tare, sau de clasă (a). Această modificare în comportarea atomului metalic central este însoţită de o modificare în timpul de legătură, de la M—SCN la M—NCS.

Din cele indicate mai sus reiese că particularităţile electronice ale liganzilor coordinaţi pot să determine schimbarea în modul de legare al ionului SCN^- în combinaţiile complexe şi că uneori sînt suficiente pentru aceasta diferenţe mici.

După cum s-a arătat în combinaţiile complexe de tipul $[ML_2(SCN)_2]$, unde M este paladiu sau platină, modul de coordinare al ionului SCN^- e determinat de natura ligandului L, şi anume dacă L este o fosfină ionul SCN^- este legat prin azot, cînd L este trifenil arsină sînt posibile ambii izomeri, iar cînd L este trialchilarsină sau trifenilstibină, se obţine numai izomerul în care legătura se realizează prin sulf.

Pe baza celor indicate mai sus această comportare poate fi explicată în termenii capacităţii π acceptoare a ligandului L faţă de paladiu, care variază în ordinea: stibină < arsină < fosfină, disponibilitatea electronilor d ai metalului pentru legătura π Pd—S, variind în ordine inversă. Datorită acestui fapt în combinaţiile complexe cu fosfină ca liganzi neutri, legătura este determinată de tăria relativă a legăturii σ, iar legătura Pd—N este mult mai stabilă. În combinaţiile cu trifenilarsină, legătura π Pd—S se realizează într-o măsură suficientă pentru ca izomerul de tipul M—SCN să poată fi de asemenea obţinut; cu tributilarsina, care este un acceptor π ceva mai slab decît trifenilarsina, se obţine în stare solidă numai izomerul în care legătura se realizează prin sulf, deşi la topire se formează şi izomerul de forma M—NCS.

Pentru stabilirea proprietăților ligandului care pot fi corelate cu modul de legare al ionului SCN^-, $-Pd-SCN$ sau $Pd-NCS-$ Bertini și Sabatini [20] studiază efectul asupra acestei legături, al diferiților liganzi organici substituiți al căror atom donor este un azot aromatic.

Considerînd diversele particularități ale liganzilor, autorii încearcă să explice modul de coordinare al ionului SCN în combinațiile studiate.

Basolo și colaboratorii [29, 30] subliniază contribuția factorului steric, la determinarea modului de legare al ionului SCN^-, în aceste combinații complexe.

Pe baza datelor spectrale IR s-a stabilit că în combinația [Pd dien SCN]X — unde dien este ligandul tridentat dietilentriamina, care nu formează legături π — ionul SCN^- se leagă prin sulf, în timp ce pentru combinația conținînd aceleași ligand însă tetrasubstituit, $[Pd(Et_4dien)NCS]X$, modificația stabilă este aceea în care legătura se realizează prin azot.

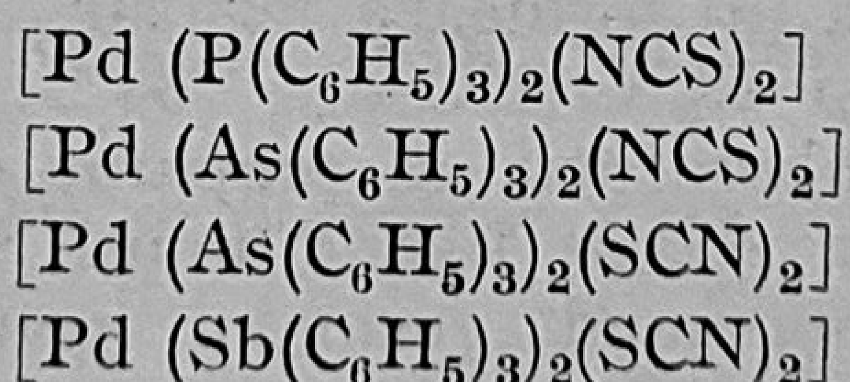
Modificarea observată în legarea ionului SCN^- în aceste combinații pare să fie determinată de efectul steric produs de cele patru grupe etil. Această comportare devine evidentă dacă se ține seama de cerințele spațiale ale celor două tipuri de legături.

Determinările structurale arată că deși ionul liber este liniar, unghiul legăturii metal-ligand este diferit în cele două modificații. În combinațiile în care legătură se realizează prin azot, unghiul legăturii metal-ligand este circa 180°, în timp ce în combinațiile în care legătura se realizează prin sulf, unghiul este circa 100°.

Datorită acestui fapt, cerințele sterice ale legăturii M—SCN sînt mai mari decît acelea ale legăturii M—NCS [31].

Este de remarcat faptul că în majoritatea cazurilor considerate, schimbarea liganzilor determină atît modificarea factorilor electronici cît și a celor sterici. În general, însă este imposibil de a atribui în mod precis contribuția fiecăruia din acești factori. Din această cauză, Burmeister și Basolo consideră că atît factorii sterici cît și electronici sînt responsabili pentru variațiile observate în tipul de legătură metal — CNS.

În unele cazuri, factorul steric acționează în același sens ca și proprietățile electronice ale liganzilor. Compararea din acest punct de vedere a combinațiilor:



$$[Pd\ (P(C_6H_5)_3)_2(NCS)_2]$$
$$[Pd\ (As(C_6H_5)_3)_2(NCS)_2]$$
$$[Pd\ (As(C_6H_5)_3)_2(SCN)_2]$$
$$[Pd\ (Sb(C_6H_5)_3)_2(SCN)_2]$$

ilustrează acest lucru.

Trifenilfosfina este un acceptor π mai bun, iar pe de altă parte din cauza volumului mai mic al fosforului, grupele fenil sînt situate mai aproape de ionul metalic și determină o împiedicare sterică mai mare. Din cauza volumului mai mare al stibiului, cele trei grupe fenil sînt mai îndepărtate

de paladiu, în combinația conținînd trifenilstibina, ceea ce înseamnă că efectul steric al acestui ligand este mai mic decît acela al trifenilfosfinei.

Discutînd legătura ionului SCN^- în derivații carbonilului de mangan, Wojcicki și Farona [19] subliniază importanța sarcinii efective a metalului și a ordinului de legătură π Mn=CO. Într-un derivat triocianatocarbonil, ordinul de legătură π M=CO poate juca un rol important, în stabilizarea unui anumit tip de legătură metal — CNS^-. Cînd legătura π este relativ slabă, metalul preferă legătura prin atomul de sulf, mult mai polarizabil. Legătura prin intermediul atomului de sulf contribuie la creșterea sarcinii negative la metal și astfel mărește gradul de legătură π M=CO. Cînd participarea metalului la legătură π cu grupele carbonil are loc într-o măsură suficient de mare, preferința acestuia se poate schimba de la atomul de sulf la atomul de azot. Astfel de situații pot să apară în cazurile în care starea de oxidare a atomului central descrește, sau cînd monoxidul de carbon este înlocuit cu liganzi acceptori π mai slabi. Ionul $Cr(CO)_5NCS^-$ oferă un exemplu din prima categorie, iar combinațiile $Mn(CO)_3L_2(NCS)$ și $Fe(CO)_2[P(C_2H_5)_3]_2(NCS)_2$(32) din a doua.

Din cele de mai sus rezultă că gradul de legătură π, M=CO, controlează capacitatea de polarizare a metalului și la o anumită valoare poate schimba preferința acestuia de la un atom donor al ionului SCN^-, la celălalt. Cu alte cuvinte o legătură π puternică determină comportarea metalului central ca un element de clasă (*a*), în timp ce o legătură π slabă contribuie la comportarea acestuia ca un element de clasă (*b*).

c. SELENOCIANATO- ȘI IZOSELENOCIANATO-COMBINAȚII

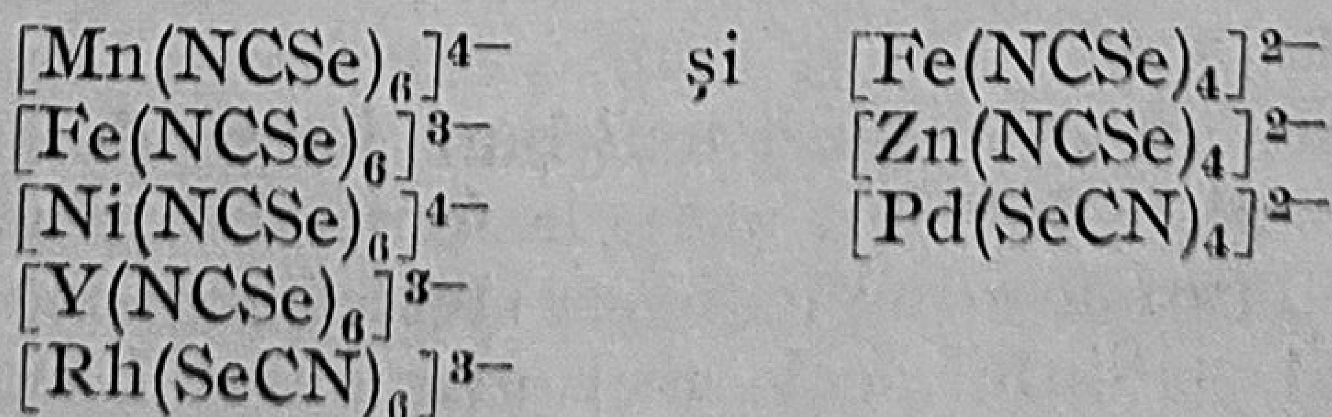
Studii recente efectuate asupra combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale conținînd ca liganzi pe de o parte ionul SCN^-, pe de altă parte ionul $SeCN^-$ au subliniat comportarea coordinativă asemănătoare a celor doi liganzi.

Întocmai ca ionul SCN^-, ionul $SeCN^-$ poate funcționa ca un ligand ambidentat, cu atom donor azot sau selen.

Datele existente referitoare la combinațiile complexe conținînd acest ligand conduc la concluzia că, în general, metalele din clasa (*b*) formează legături de tipul M—SeCN ca, de exemplu, $K_2[Pt(SeCN)_6]$, $K_2[Hg(SeCN)_4]$ în timp ce metalele din clasa (*a*) formează legături M—NCSe, de exemplu, $[(CH_3)_4N]_2[Co(NCSe)_4]$ [33] și $K_3[Cr(NCSe)_6]$ [34].

Recent, Burmeister și colaboratorii au preparat o altă serie de combinații complexe, conținînd ca singur ligand ionul $SeCN^-$.

Combinațiile obținute corespund formelor generale $[M(SeCN)_6]^{n-}$ și $[M(SeCN)_4]^{2-}$, și anume:



$[Mn(NCSe)_6]^{4-}$ și $[Fe(NCSe)_4]^{2-}$
$[Fe(NCSe)_6]^{3-}$ $[Zn(NCSe)_4]^{2-}$
$[Ni(NCSe)_6]^{4-}$ $[Pd(SeCN)_4]^{2-}$
$[Y(NCSe)_6]^{3-}$
$[Rh(SeCN)_6]^{3-}$

În această serie de combinații ca și în seria tiocianatocombinațiilor respective, trecerea de la comportarea de clasă(a) la comportarea de clasă (b) apare la rodiu trivalent. Stabilirea atomului donor al ionului $SeCN^-$ se poate face pe baza modificărilor observate în spectele IR ale combinațiilor respective, modificări determinate de modul de coordinare al acestuia.

Pentru cei doi izomeri de legătură, M—SeCN și M—NCSe, frecvența de valență C—Se are valori diferite — deplasările fiind considerate față de aceeași frecvență în selenocianatul „ionic" (KSeCN, 558 cm^{-1}).

Modificările determinate de coordinarea ionului $SeCN^-$ prin azot sau selen, în regiunea considerată, sînt asemănătoare celor determinate de coordinarea ionului SCN^-, prin azot sau sulf în regiunea de absorbție atribuită frecvenței C—S.

Astfel în combinațiile în care se stabilește o legătură, M—NCSe, frecvența de valență C—Se se deplasează spre numere de undă mai mari, în timp ce în combinațiile în care legătura se realizează prin selen (M—SeCN), această frecvență este deplasată spre numere de undă mai mici.

Sabatini și Bertini [20] arată de asemenea că întocmai ca și pentru ionul NCS^-, frecvența de deformare NCSe are valori caracteristice, în funcție de natura atomului donor al ligandului.

Datorită acestui fapt, pentru combinațiile complexe conținînd ca ligand ionul $SeCN^-$, par a fi valabile corelații asemănătoare celor stabilite între parametrii spectrali IR și modul de coordinare al ionului SCN^-.

Asemănarea în comportarea coordinativă a celor doi liganzi SCN^- și $SeCN^-$, menționată mai sus, încetează însă atunci cînd în sfera de coordinare a combinațiilor considerate sînt prezenți și alți liganzi pe lîngă ionii NCS^- și $NCSe^-$.

După cum s-a arătat, în astfel de combinații modul de coordinare al ionului SCN^- poate fi determinat de mai mulți factori.

Pentru combinațiile conținînd ionul $SeCN^-$, datele existente indică modul „normal" de coordinare, anume prin intermediul azotului pentru elementele de clasă (a) și prin intermediul selenului, pentru elementele de clasă (b).

Burmeister și Gysling [35] reușesc să prepare prima pereche de combinații complexe, izomeri de legătură, conținînd ionul selenocian, și anume $[Pd(Et_4dien)X]B(C_6H_5)_4$, unde Et_4dien=tetraetiletilendiamina, iar X^-=$SeCN^-$ sau $NCSe^-$.

Cele două modificații se deosebesc prin spectrele lor electronice și IR. În spectrul IR al uneia din modificații, frecvența de valență C—Se apare la 510 cm^{-1}, iar frecvența de valență C—N, la 2 125 cm^{-1}, în timp ce pentru a doua modificație aceste frecvențe apar la 618 cm^{-1}(C—Se) și respectiv la 2 090 cm^{-1}(C—N).

Modificația în care legătura se realizează prin selen, izomerizează complet în dimetilformamidă, la modificația în care legătura se realizează prin azot.

Deoarece amina tridentată care funcţionează ca ligand neutru în această combinaţie nu are orbitale acceptoare π de energie joasă disponibile, preferinţa pentru atomul de azot al ligandului ambidentat este atribuită interacţiilor sterice. Această interpretare este confirmată de comportarea combinaţiei [Pd dien SeCN]$B(C_6H_5)_4$, care conţine ligandul nesubstituit pentru care nu s-a observat izomerizarea de la legătura Pd—SeCN la legătura Pd—NCSe.

Izomeri de legătură sînt de asemenea posibili şi pentru combinaţiile complexe conţinînd liganzi neutri ca ureea şi tioureea. Deşi astfel de izomeri n-au fost izolaţi, liganzii indicaţi mai sus pot manifesta în combinaţiile lor complexe moduri de coordinare diferite.

Din studiul spectrelor IR ale unor combinaţii complexe conţinînd ureea s-a atribuit legătura prin azot a acestui ligand, în combinaţiile în care atomul metalic central este Pt(II) şi Pd(II) şi legătura prin oxigen în combinaţiile în care atomul central este Cr(III), Fe(III), Zn(II) şi Cu(II) [36].

În spectrele IR ale combinaţiilor complexe cu tiouree de tipul $[M\{SC(NH_2)_2\}_4]Cl_2$, în care M este Pt(II), Pd(II), Zn(II) şi Ni(II) [37] au fost observate numai benzi atribuite vibraţiei de valenţă metal-sulf.

[1] Jorgensen, S. M., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 5, 169, (1893).

[2] Pearson, R. G., Henry, P. M., Bergman, Y. G. şi Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5920, (1954).

[3] Murmann, R. K. şi Taube, H. *J. Am. Chem, Soc.*, 78, 4886, (1956).

[4] Basolo, F. şi Hammaker, G. S. *Inorg. Chem.*, 1, 1, (1962); *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1001, (1960).

[5] Fee, W. E., Garner, C. S. şi Bach, J. N. *Inorg. Chem.*, 6, 87, (1967).

[6] Goodgame, D. M. I. şi Hitchmann, M. A. *Inorg. Chem.*, 3, 1398, (1964).

[7] Goodgame, D. M. I. şi Hitchmann, M. A. *Inorg. Chem.*, 8, 1303, (1966).

[8] Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, 1963, p., 151—155.

[9] Jorgensen, C. K. *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 109.

[10] Gray, H. B. *Lectron Electrons and chemical Bonding*, 1965, p. 151, 198.

[11] Schmidtke, H. H. *Z. Phys. Chem.*, 45, 305, (1965); *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 252, (1965).

[12] Ballhausen, C. J. şi Gray, H. P. *Molecular Orbital Theory*. Benjamin, New York 1964, p. 78.

[13] Powell, J. şi Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1965), 3879.

[14] Chatt, J. şi Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1962), 5075.

[15] Burmeister, J. L. şi Timmer, R. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1973, (1966).

[16] Basolo, F. și Burmeister, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1700, (1963).
[17] Turco, A. și Pecile, L. *Nature*, 191, 66, (1961).
[18] Chatt, J. Ahrland și Davies, *Quart. Rev.*, 12, 265, (1958).
[19] Farona, M. A. și Wojcicki A., *Inorg. Chem.*, 4, 857, (1965); 4, 1402 (1965).
[20] Bertini, I. și Sabatini, A. *Inorg. Chem.*, 5, 1025, (1966); 4, 959, (1965); 4, 1665, (1965).
[21] Nicpon, N. și Meck, D. W. *Inorg. Chem.*, 6, 145, (1967).
[22] Chamberlain, M. M. și Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6412, (1959).
[23] Michell, P. C. H. și Williams, R. J. *J. Chem. Soc.*, (1960), 1912.
[24] Lewis, J. Nyholm, R. S. și Smith, P. W. *J. Chem. Soc.*, (1961), 4590.
[25] Forster, D. și Goodgame, D. M. L. *J. Chem. Soc.*, (1965), 262; (1965), 1286.
[26] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533, (1963).
[27] Jorgensen, C. K. *Inorg. Chem.*, 3, 1201, (1964).
[28] Basolo, F., Baddley, W. H. și Burmeister, J. L., *Inorg. Chem.*, 3, 1202, (1964).
[29] Burmeister, J. L. și Basolo, F. *Inorg. Chem.*, 3 158, (1964).
[30] Basolo, F., Gray, H. B. și Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4200, (1960).
[31] Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1961), 4590.
[32] Booth, G. și Chatt, J. *J. Chem. Soc.*, (1962), 2099.
[33] Cotton, F. A. *Inorg. Chem.*, 1, 565, (1962).
[34] Michelson, K. *Acta Chim. Scand.*, 17, 1811, (1963).
[35] Burmeister, J. L. și Gysling, H. J. *Chem. Comm.*, 11, 543, (1967).
[36] Penland, R. B., Mizushima, S., Curran, C. și Quagtiano, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1575, (1957).
[37] Yamaguchi, A., Penland, B., Mizushima, S., Lane, T. J. și Quagliano, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 527, (1958).

PARTEA A TREIA

PROPRIETĂȚILE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Capitolul 10

PROPRIETĂŢI MAGNETICE

În capitolul referitor la legătura chimică în combinaţii complexe s-a arătat, într-un mod general, contribuţia teoriilor folosite în studiul acestor combinaţii — teoria legăturii de valenţă, teoria cîmpului cristalin şi teoria cîmpului liganzilor — la interpretarea propietăţiilor lor magnetice.

Pe baza ultimelor două teorii s-a arătat modul în care, simetria vecinătăţii şi tăria interacţiei ei cu ionul magnetic central, determină multiplicitatea de spin a stării fundamentale a acestuia într-o combinaţie complexă dată.

S-a stabilit astfel că într-un cîmp de simetrie octaedrică, independent de mărimea lui Δ_0, starea fundamentală a unui ion metalic central cu configuraţia d^1, d^2, d^3, d^8, sau d^9, trebuie să corespundă numărului maxim de electroni impari, cu alte cuvinte în aceste condiţii numărul electronilor impari este acelaşi cu cel al ionului liber.

Pentru combinaţiile în care ionul metalic central are configuraţiile d^4, d^5, d^6 şi d^7 distribuţia electronilor depinde de mărimea lui Δ_0.

Cînd valoarea acestui parametru este situată sub o anumită valoare critică, starea fundamentală a sistemului rezultă din termenul cel mai jos din punct de vedere energetic al ionului liber, adică din termenul de multiplicitate de spin maximă. Din contră pentru sistemele în care valoarea parametrului de scindare Δ_0 depăşeşte această valoare critică, starea fundamentală rezultă dintr-un termen mai înalt în energie, al ionului liber, de multiplicitate de spin mai joasă, care în aceste condiţii devine mai stabil, reprezentînd astfel starea fundamentală a sistemului.

Cu alte cuvinte, în combinaţiile pentru care efectul de perturbare al vecinătăţii apreciat prin Δ_0 este slab, numărul de electroni impari va fi cel maxim posibil, în timp ce pentru combinaţiile în care acest efect este foarte puternic, numărul de electroni impari, va fi mai mic.

Consideraţii de acelaşi gen pot fi folosite pentru diverse configuraţii d^n în cîmpuri cu simetrie tetraedrică.

În aceste cazuri însă, — aşa cum s-a menţionat şi cu altă ocazie — datorită faptului că parametrul de scindare Δ_T are o valoare mică, care nu pare

să depășească valoarea critică respectivă, toate combinațiile complexe cunoscute cu această configurație au multiplicitatea de spin maximă.

Fără să se dezvolte teoria magnetismului acestor combinații, în cele ce urmează se va discuta problema deosebit de interesantă a combinațiilor complexe cu comportare magnetică anormală.

1. COMBINAȚII COMPLEXE CU COMPORTARE MAGNETICĂ ANORMALĂ

Cercetările efectuate asupra proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe au stabilit o comportare magnetică anormală pentru o serie de combinații ale metalelor tranziționale. În funcție de mecanismul pe baza căruia se poate interpreta această anomalie în comportarea magnetică, se disting trei categorii de astfel de combinații. O primă categorie se referă la acele combinații, pentru care comportarea magnetică anormală este determinată de existența unui echilibru între stări de spin diferite ale sistemului, cu menținerea nealterată a configurației. În formă generală, un astfel de echilibru poate fi reprezentat

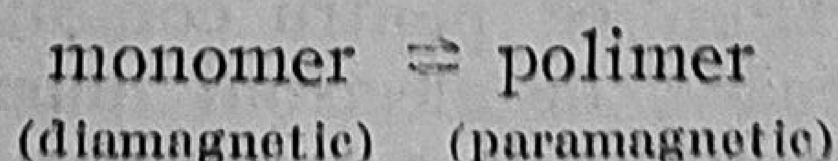
$$\text{spin-înalt} \rightleftharpoons \text{spin-jos}$$

Un echilibru spin-înalt — spin-jos se poate întîlni atît la combinațiile complexe hexacoordinate cît și la cele tetracoordinate. Pentru prima categorie de combinații, echilibrul se poate stabili în condițiile în care tăria cîmpului creat de liganzi e foarte apropiată de energia de cuplare a electronilor. Pentru combinațiile tetracoordinate, un astfel de echilibru devine posibil în cazul în care energia de separare între cele două stări de spin diferite ale sistemului considerat este de ordinul de mărime al energiilor termice.

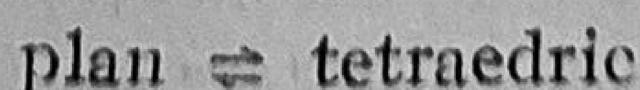
A doua categorie cuprinde combinațiile a căror comportare magnetică anormală este determinată de existența unor echilibre între specii structural diferite ale aceleiași combinații — echilibre configuraționale.

Apariția echilibrelor structurale în soluțiile sau topiturile unor combinații complexe este generată de modificări în energia cîmpului creat de liganzi, care la rîndul lor sînt determinate de modificări în configurația din jurul ionului metalic central.

Astfel de modificări pot să apară *a*) fie ca o consecință a formării unor specii hexacoordinate, prin adiția a două molecule de solvent polar, în soluție de solvenți cu capacitate mare de coordinare, *b*) fie datorită unui proces de asociere intermoleculară — în soluții de solvenți inerți — proces care duce la stabilirea unui echilibru de asociere de forma:



fie în sfîrșit *c*) datorită unei reorientări a liganzilor, care conduce la un echilibru configurațional de forma



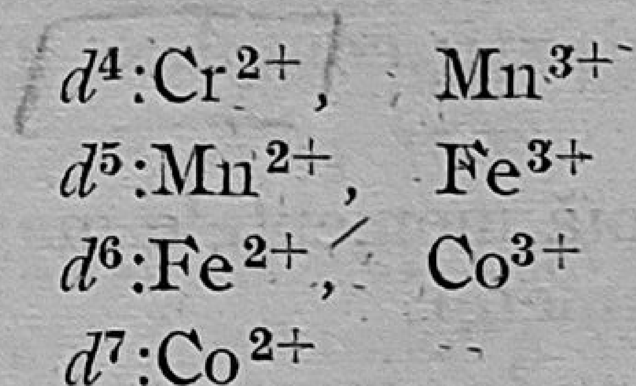
A treia categorie de combinaţii complexe, care prezintă comportare magnetică anormală sînt acelea pentru care această comportare este determinată de interacţia antiferomagnetică, între electronii impari a doi sau mai mulţi ioni metalici într-o combinaţie complexă.

Deoarece în capitolul „stereochimia combinaţiilor complexe" au fost discutate categoriile de combinaţii a căror comportare magnetică anormală se explică pe baza unor echilibre structurale, în cele ce urmează, vor fi tratate numai combinaţiile pentru care această comportare este atribuită unui echilibru între stări de spin diferite.

a. ECHILIBRE SPIN-ÎNALT SPIN-JOS LA COMBINAŢII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAŢIE ŞASE

După cum se ştie, în funcţie de tăria cîmpului pe care-l produc, liganzii, pot forma cu ionii metalici combinaţii complexe corespunzătoare celor două stări electronice fundamentale, cunoscute, în general, sub denumirea de configuraţii cu spin-înalt şi spin-jos. Liganzii care produc un cîmp slab, generează combinaţii cu spin-înalt, în timp ce liganzii care produc un cîmp puternic, determină formarea combinaţiilor complexe cu spin-jos.

Într-un cîmp de simetrie octaedrică, posibilitatea existenţei unor stări de spin diferite, pentru cazul cîmpului slab şi puternic apare pentru următoarele configuraţii electronice:



d^4: Cr^{2+}, Mn^{3+}
d^5: Mn^{2+}, Fe^{3+}
d^6: Fe^{2+}, Co^{3+}
d^7: Co^{2+}

Aceasta înseamnă, că în funcţie de tăria cîmpului creat de liganzi, momentele magnetice ale combinaţiilor complexe în care ionul metalic central are una din configuraţiile indicate mai sus, trebuie să corespundă uneia din cele două valori extreme. Deşi pentru majoritatea combinaţiilor complexe, aceasta este situaţia, totuşi pentru unele combinaţii de fier, cobalt şi nichel se constată momente magnetice intermediare, între cele două valori extreme.

În conformitate cu teoria cîmpului liganzilor, tranziţia între cele două stări de spin, spin-înalt şi spin-jos, are loc în mod discontinuu, la o anumită valoare Δ a tăriei cîmpului, foarte apropiată de energia medie π de cuplare a electronilor.

Cînd într-o combinaţie complexă se realizează astfel de condiţii, cîmpul liganzilor poate să stabilizeze cele două configuraţii — spin-înalt şi spin-jos — în aproximativ aceeaşi măsură.

Cu alte cuvinte pentru o tărie a cîmpului liganzilor Δ, foarte apropiată de energia de cuplare π, energiile celor două configuraţii — spin-înalt şi spin-jos — nu diferă prin mai mult decît kT, adică separarea între cele două stări de multiplicitate diferită, este în domeniul accesibil din punct de

vedere termic. În asemenea cazuri, popularea relativă a celor două stări de spin ale sistemului considerat, trebuie să fie de mărime comparabilă și să varieze cu temperatura. Cu alte cuvinte, în asemenea sisteme este posibilă stabilirea unui echilibru între cele două stări de spin.

Detectarea și caracterizarea cantitativă a punctelor de intersecție între stări de spin diferite pentru ioni metalici de diferite stereochimii, prezintă un interes deosebit, deoarece pe de o parte aceasta ar procura o verificare și în același timp o extindere a teoriei cîmpului liganzilor, iar pe de altă parte pe această cale s-ar putea obține informații privind structura electronică a ionilor metalici centrali.

În cele ce urmează, se vor considera mai îndeaproape cîteva cazuri de astfel de echilibre.

Din cele indicate mai sus reiese că în mod normal, pentru combinațiile complexe hexacoordinate se pot prevedea momente magnetice cu valori situate în domenii limitate, în jurul celor două valori extreme, corespunzătoare cîmpului slab și puternic.

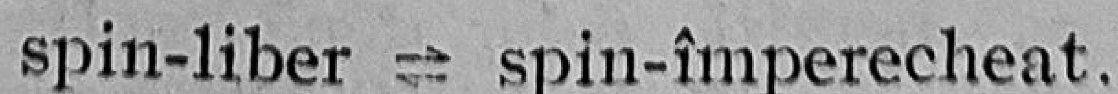
Cu toate acestea pentru unele combinații complexe hexacoordinate se constată momente magnetice cu valori intermediare, ca și o variație a acestora cu temperatura. Ideea unui echilibru între modificații cu spin-înalt și spin-jos, pe baza căruia să se explice comportarea magnetică anormală, observată la unele combinații complexe, nu este nouă, ea a fost propusă încă în 1933 de către Bozza [1]. În același timp, Cambi și Szego [2] au explicat pe baza unui mecanism analog momentele magnetice anormale la temperatura camerei, ca și variația cu temperatura a susceptibilităților magnetice, ale unei serii de combinații complexe ale fierului trivalent cu dialchilditiocarbamați.

O lucrare recentă [3] confirmă momentele magnetice anormale ale acestor combinații la temperatura camerei.

Figgins și Busch [4] ai obținut de asemenea o serie de combinații complexe hexacoordinate ale cobaltului bivalent cu α-diimine, ale căror momente magnetice au valori „intermediare", la temperatura camerei. Pentru a explica aceste momente magnetice anormale, autorii au propus un echilibru între modificațiile cu spin-înalt și spin-jos, adică între stările de spin dublet și cvartet.

Pentru a verifica exactitatea acestei presupuneri Busch și colaboratorii [5] au urmărit variația cu temperatura a momentului magnetic al combinației (2,6-piridin-dial dihidrazona)$_2$CoJ$_2$ într-un domeniu cuprins între 80 și 373°K. S-a stabilit astfel că momentul magnetic al acestei combinații variază de la 1,9 M.B. (80°K) la 3,7 M.B. (373°K).

Presupunînd un moment magnetic de 1,9 M.B. pentru starea dublet și de 5,2 M.B. pentru starea cvartet, autorii au calculat pentru diversele temperaturi la care au făcut determinări, fracțiunea molară din fiecare specie. Reprezentarea logaritmului constantei de echilibru pentru transformarea:



spin-liber $\rightleftarrows$ spin-împerecheat.

în funcție de $1/T$ conduce la o linie dreaptă.

Seria combinațiilor complexe de fier bivalent cu formula generală $[Fe(phen)_2X_2]$ oferă un domeniu deosebit de indicat pentru detectarea de echilibre între stări de spin.

În această serie se întîlnesc atît combinații de tip spin-înalt cît și de tip spin-jos, multiplicitatea stării fundamentale fiind determinată de poziția ligandului X în seria spectrochimică. Dacă $X=Cl^-$, Br^-, J^-, N_3^-, OCN^-, $HCOO^-$, CH_3COO^- se formează combinații complexe de tip spin-înalt [6]. La temperatura camerei, momentele magnetice ale acestor combinații au valori cuprinse între 5,0 și 5,3 M B, valori numai ceva mai mari decît cele prevăzute numai din formula de spin. Dacă $X=CN^-$, CNO^-, NO_2^- se obțin combinații complexe diamagnetice [7].

Determinînd momentele magnetice ale seriei de combinații $[Fe(phen)_2X_2]$ unde $X=Cl^-$, Br^-, J^-, N_3^-, SCN^- $SeCN^-$, Baker și Bobonick [8] observă o modificare neobișnuită cu temperatura a momentului magnetic pentru combinațiile în care $X^-=SCN^-$ și $SeCN^-$.

König și Madeja [9] au urmărit variația susceptibilității magnetice a acestor două combinații cu temperatura în intervalul 440—77°K. Pe baza rezultatelor astfel obținute, autorii menționați atribuie comportarea magnetică anormală observată la aceste combinații unui echilibru între stările $^5T_2(t_{2g})^4(e_g)^2$ și $^1A_1(t_{2g})^6$.

Momentele magnetice ale celor două combinații $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ și $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$ care la 440°K sînt ~5,20 M.B. prezintă o scădere pronunțată la o anumită temperatură critică, 174°K pentru prima combinație și 232°K pentru a doua, ajungînd la temperatura de 77,4° la o valoare de 0,65 M.B., respectiv 0,84 M.B.

Aceste rezultate concordă calitativ cu prevederile făcute pe baza ecuației lui Van Vleck, pentru o stare fundamentală $^1A_1$, cu o separare mică față de starea $^5T_2$ superioară.

Valorile parametrilor Mössbauer, obținute pentru cele două combinații la 293°K, reprezintă valorile prevăzute pentru o stare $^5T_2$, în timp ce valorile obținute la 77°K indică o stare $^1A_1$.

Pe baza acestor rezultate s-a ajuns la concluzia că deasupra temperaturii critice, cele două combinații se găsesc într-o stare $^5T_2$, iar sub această temperatură într-o stare $^1A_1$.

Comportarea magnetică anormală a acestor două combinații se explică deci prin existența unui echilibru termic între stările fundamentale $^5T_2$ și $^1A_1$. Acest echilibru este însoțit de modificări importante în dimensiunile moleculare.

Existența echilibrului între cele două stări este confirmată și de modificările observate în spectrele electronice și IR ale combinațiilor considerate în funcție de temperatură. Din benzile atribuite tranzițiilor $d-d$ au fost apreciate valorile parametrilor spectrali Δ și B pentru ambele stări $^5T_2$ și $^1A_1$.

b. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE PATRU

Combinațiile complexe tetracoordinate ale nichelului bivalent au ocupat o poziție deosebită din acest punct de vedere.

Aceste combinații au fost citate în mod frecvent ca primele exemple de aplicare a „criteriului magnetic al tipului de legătură", și au fost clasificate pe baza acestui criteriu ca plan-pătrate sau tetraedrice, respectiv dia — sau paramagnetice.

Datorită acestui fapt, susceptibilitățile magnetice anormale observate la soluțiile și topiturilor unor combinații complexe tetracoordinate ale nichelului bivalent au fost explicate, prin stabilirea unui echilibru între aceste două configurații.

Aceasta explică de asemenea faptul că izomeria stării de spin a combinațiilor complexe de nichel a constituit o problemă mult discutată și controversată.

Dacă pentru combinațiile complexe tetracoordinate diamagnetice ale nichelului bivalent s-a acceptat, în general, o structură plan pătrată, structurile și configurațiile combinațiilor tetracoordinate paramagnetice, nu sînt în toate cazurile bine definite.

Pe baza teoriei lui Pauling, acestor combinații li s-a atribuit o structură tetraedrică (cu configurația orbitalelor de legătură $4s4p^3$).

Deși pentru ionii metalici cu configurațiile d^3, d^4, d^5 și d^6 este formal posibilă existența combinațiilor complexe tetraedrice de tip spin-jos nu se cunoaște nici o astfel de combinație. Explicația constă în faptul că într-un cîmp de simetrie tetraedrică, parametrul de scindare Δ este mult prea mic pentru a produce împerecherea spinilor pentru electronii 3 d. Pentru electronii 4 d și mai ales pentru electronii 5 d, pare că această împerechere ar fi posibilă chiar în combinațiile complexe cu structură tetraedrică.

Dacă inițial, combinațiilor complexe tetracoordinate paramagnetice ale nichelului bivalent li s-a atribuit o configurație tetraedrică, aplicarea teoriei cîmpului liganzilor la rezolvarea unor astfel de probleme a condus la concluzia că structura plan-pătrată poate fi menținută și în stare triplet.

Din acest punct de vedere, un interes deosebit prezintă combinațiile pentru care stările dia și paramagnetice au energii suficient de apropiate, pentru a permite popularea termică a ambelor stări.

Comportarea magnetică anormală a combinațiilor complexe tetracoordinate de simetrie necubică ale nichelului bivalent a fost interpretată pe baza teoriei cîmpului liganzilor de către Maki [10] și Ballhausen și Liehr [11].

Ambele tratări conduc la concluzia că într-o combinație complexă plan-pătrată, energiile relative ale stărilor electronice singlet și triplet — situate într-un domeniu îngust de energie — depind de intensitatea și simetria cîmpului electrostatic al liganzilor. Datorită acestui fapt starea electronică fundamentală a combinațiilor plan-pătrate este în mod considerabil sensibilă, la geometria și / sau tăria cîmpului liganzilor. În funcție de

aceste caracteristici ale cîmpului, starea fundamentală a unei astfel de combinaţii poate fi un singlet (combinaţie diamagnetică), sau un triplet (combinaţie paramagnetică).

Topirea sau dizolvarea unei astfel de combinaţii poate determina modificări în cîmpul liganzilor care acţionează efectiv asupra ionului metalic central. Aceste modificări pot fi atribuite fie variaţiilor care apar în lungimile de legătură şi în unghiurile de legătură, fie perturbaţiei electrostatice axiale, determinată de moleculele de solvent, care acţionează ca dipoli de-a lungul axei z. În ambele cazuri, consecinţa este o descreştere în energie a stării triplet cea mai joasă, faţă de energia stării singlet cea mai joasă.

În ceea ce priveşte comportarea magnetică anormală a acestor combinaţii în stare solidă, tratarea teoretică arată că energiile relative ale stărilor singlet şi triplet pot fi foarte sensibile la natura celor doi liganzi, localizaţi axial, deasupra şi dedesubtul planului, conţinînd ionul metalic central şi atomii donori ai celor patru liganzi coordinaţi la acesta. Dacă liganzii axiali sînt comparabili cu liganzii situaţi în plan, în ceea ce priveşte tăria legăturii lor cu ionul metalic central, structura combinaţiei complexe poate fi considerată, în mod grosier octaedrică, iar starea triplet devine starea fundamentală. Dacă tăria cîmpului creat de liganzii axiali este mică, starea singlet este coborîtă în energie, faţă de starea triplet. Se ajunge astfel la concluzia că, la o anumită valoare a tăriilor relative ale cîmpului creat de liganzii axiali şi de cei din plan, stările singlet şi triplet pot coexista.

Cu alte cuvinte dacă separarea între nivelele energetice situate jos devine comparabilă cu energia termică, moleculele se vor distribui între cele două stări, în conformitate cu legea lui Maxwell-Boltzmann, iar combinaţia complexă respectivă va fi paramagnetică cu un moment magnetic intermediar cuprins între 0 şi 3,2 M.B.

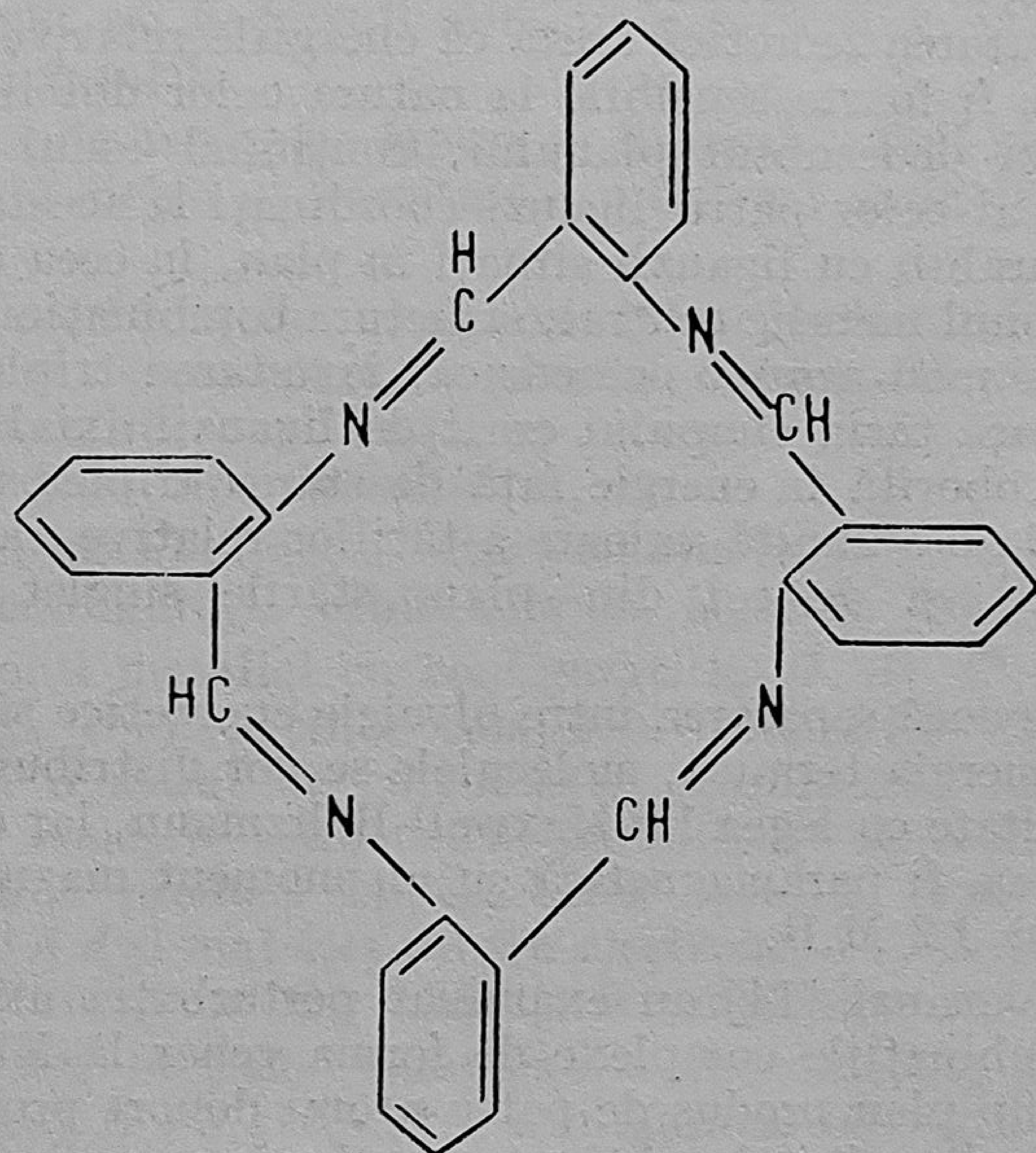
Goodgame şi Venanzi [14] au examinat perturbaţia axială produsă de anionii X în combinaţiile complexe de forma generală $Ni\,L_4\,X_2$, unde L_4 reprezintă un cîmp plan produs de patru atomi donori proveniţi de la doi liganzi bidentaţi. Rezultatele obţinute arată că anionii cu capacitate de coordinare neglijabilă sau joasă, conduc la combinaţii complexe diamagnetice, în timp ce anionii cu capacitate de coordinare medie sau bună conduc la combinaţii paramagnetice, ale căror momente magnetice — la temperatura camerei — sînt concordante cu acelea ale combinaţiilor complexe de nichel octaedrice sau slab tetragonale. În această serie nu au fost obţinute combinaţii cu momente magnetice intermediare la temperatura camerei. Pe baza comportării lor magnetice, combinaţiile studiate au fost împărţite în două grupe, şi anume cu stări fundamentale singlet şi cu stări fundamentale triplet. Pentru combinaţiile de forma (N,N-dietiletilendiamina)$_2$ NiX_2, tranziţia magnetică apare în mod abrupt între cloro şi bromo-derivaţi, iar pentru combinaţiile (N,N-dimetiletilendiamina)$_2$$NiX_2$, între bromo- şi iodo-derivaţi.

O comportare magnetică anormală, atribuită de asemenea unui echilibru singlet-triplet în stare solidă, a fost semnalată de Hort şi colaboratorii

[12] pentru combinația (N,N'- dietiltiouree)$_4$NiCl$_2$. La temperatura camerei, această combinație are un moment magnetic anormal a cărui dependență de temperatură nu urmează legea Curie-Weiss.

Bromo-derivatul analog, diamagnetic la temperatura camerei, devine slab paramagnetic la temperaturi mai înalte.

Mellson și Busch [13] studiază efectul perturbării axiale determinate de anioni asupra proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe în care cîmpul plan este produs de un ligand macrociclic închis, conținînd patru atomi donori de azot, tetrabenzol (b,f, j,n) [1,5,9,13] tetraazociclohexadecin — prescurtat T A A B.



Rezultatele măsurătorilor magnetice efectuate la temperatura camerei — tabela 15 — indică o modificare netă în comportarea magnetică a combinațiilor studiate. Cu creșterea perturbației axiale, produsă de anioni, se constată o creștere a momentului magnetic de la diamagnetism prin paramagnetism parțial — caracterizat de momente magnetice intermediare —, la paramagnetism complet.

Combinațiile complexe obținute cu anioni cu capacitate de coordinare slabă ca ClO_4^-, BF_4^-, $B(C_6H_5)_4^-$ sînt diamagnetice și prin urmare sînt caracterizate printr-o stare fundamentală singlet.

Momentele magnetice ale combinațiilor complexe care conțin anioni cu capacitate de coordinare mare ca J^-, NCS^-, NO_3^-, corespund stării fundamentale triplet. Combinațiile complexe conținînd anionii Cl^- și Br^- au momente magnetice cu valori intermediare între cele două extreme.

Tabela 15

Proprietăţile magnetice ale combinaţiilor Ni(TAAB)X_2 la temperatura camerei

Combinaţie	T°K	$\chi_M \cdot 10^6$	μ_{ef} M.B.
$Ni(TAAB)(ClO_4)_2$	300	− 35	a
$Ni(TAAB)(BF_4)_2$	300	−122	a
$Ni(TAAB)[B(C_6H_5)_4]_2$	300	−206	a
$Ni(TAAB)Br_2H_2O$	293	614	1,47
$Ni(TAAB)Cl_2H_2O$	293	931	1,68
$Ni(TAAB)J_2$	299	4 000	3,21
$Ni(TAAB)(NO_3)_2$	301	4 250	3,22
$Ni(TAAB)(NCS)_2$	302	3 960	3,21

a) În toate cazurile a fost observat un paramagnetism rezidual mic.

Pentru sistemele studiate se poate presupune că în tranziţia de la starea fundamentală singlet la starea triplet, cîmpul creat de liganzii în plan rămîne practic constant. Acest lucru este confirmat şi de faptul că spectrul IR, atribuit ligandului este acelaşi atît în combinaţia conţinînd anionul perclorat diamagnetică cît şi în aceea conţinînd tiocianat, paramagnetică, cu excepţia unor schimbări foarte mici în poziţia unor benzi. Ţinînd seama de interacţiile intramoleculare puternice din interiorul ligandului macro-ciclic, ar fi de aşteptat ca orice modificare substanţială în legătura metal — atom donor să producă modificări în diverse moduri de vibraţie IR ale ligandului.

Spectrele de reflexie în domeniul vizibil efectuate pe substanţe în stare solidă indică aceleaşi modificări în starea fundamentală, ca şi cele care rezultă din comportarea magnetică a acestor combinaţii. Astfel pentru combinaţiile în care anionii sînt ClO_4^-, BF_4 şi B $(C_6H_5)_4^-$, spectrele de reflexie indică prezenţa unor specii plane de nichel (II) în timp ce pentru combinaţiile conţinînd anionii J^-, NO_3^- şi NCS^-, aceste spectre indică prezenţa unor specii de nichel (II) într-o înconjurare octaedrică sau tetragonală. Spectrele obţinute pentru cloro- şi bromo-derivat prezintă caracterele ambelor tipuri de spectre indicate mai sus.

Pe baza rezultatelor obţinute se ajunge la concluzia că pentru un domeniu mic de valori ale tăriei cîmpului liganzilor, de o parte şi alta a punctului de „intersecţie“ a stărilor fundamentale singlet-triplet, energia de separare între cele două stări are o valoare comparabilă cu energiile termice.

În urma distribuţiei termice, între stările singlet şi triplet se stabileşte următorul echilibru



$$^1A_{1g} \rightleftharpoons {}^3B_{1g}$$

a cărei constantă poate fi calculată din relaţia $K_{ec}=N_H/N_L$, unde N_L şi N_H reprezintă fracţiunile molare ale modificaţiilor cu spin-jos şi spin-înalt. Aceste mărimi pot fi calculate din momentele magnetice, determinate la diverse temperaturi, presupunînd pentru modificaţia de tip spin-înalt un moment magnetic de 3,2 M.B., iar pentru modificaţia de tip spin-jos, un moment de 0,5 M.B. (atribuit unui paramagnetism rezidual). (Aceste valori sînt

deduse din valorile momentelor magnetice ale combinației Ni(TAAB) $(NCS)_2$ cu spin-înalt și Ni (TAAB) $(ClO)_4$ cu spin-jos.)

Cu ajutorul valorilor constantei de echilibru, determinate la diverse temperaturi, au fost calculate variațiile de entalpie și entropie pentru acest echilibru. Valorile ΔH, obținute pe această cale sînt comparabile cu energiile termice, ceea ce înseamnă că variații mici de temperatură pot să conducă la populări diferite ale stărilor $^3B_{1g}$ și $^1A_{1g}$ și prin urmare la momente magnetice diferite.

Din rezultatele prezentate reiese că iodul care conduce la o combinație complexă de tip spin-înalt se comportă ca un agent de coordinare mai bun decît clorul și bromul.

Deoarece cu excepția cloro- și bromo-derivatului toate celelalte combinații sînt anhidre, ar fi posibil ca molecula de apă să afecteze capacitatea de coordinare a anionilor Cl^- și Br^- și prin urmare să contribuie la modificarea stării de spin a ionului de nichel. Au fost semnalate și alte combinații complexe tetragonale ale nichelului, în care moleculele de apă par să aibă o asemenea contribuție.

[1] Bozza, G. *Gazz. Chim. Ital.*, 63,778, (1933).
[2] Cambi, L. și Szego, L., *Ber.*, 66,656, (1933).
[3] White, A. H. *Austral. J. Chem.*, 17,294, (1964).
[4] Figgins, P. E. și Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 82,820, (1960).
[5] Stoufer, R. C. Busch, D. H. și Hadley, W. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 83,3732, (1961).
[6] Madeja, K. și König, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25,377, (1963).
Basolo, F. și Dwyer, F. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 76,1454, (1954).
[7] Madeja, K. *Chem. Svesti*, 19,186, (1965).
Beck, W. și Schneider, E. *Chem. Ber.*, 95,3048, (1962).
[8] Baker, W. A. și Bobonick, H. M. *Inorg. Chem.*, 3,1184, (1964).
[9] König, E. și Madeja, K. *Inorg. Chem.*, 6,48, (1967).
[10] Maki, G. *J. Chem. Phys.*, 28,651, (1958).
[11] Ballhausen, C. J. și Liehr, A. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 81,538, (1959).
[12] Hort, S. L. Bouchard, R. J. și Carlin, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 86,519, (1964).
[13] Mellson, G. A. și Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 86,4830, (1964).
[14] Goodgame, D. M. L. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, (1963), 616; (1963), 1125.

Capitolul 11

UNELE PARTICULARITĂŢI ALE SPECTRELOR DE ABSORBŢIE ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE

1. INTRODUCERE

Datorită faptului că spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe reprezintă în momentul de faţă un mijloc important de cercetare a acestor combinaţii — a structurii electronice, a simetriei, a configuraţiei izomerilor geometrici — lucrările efectuate în acest domeniu au cunoscut în ultima vreme o dezvoltare vertiginoasă.

Pe lîngă perfecţionarea aparaturii spectrale şi a tehnicii de lucru, la această dezvoltare, a contribuit într-o măsură considerabilă şi un factor cu caracter teoretic, şi anume posibilitatea interpretării rezultatelor experimentale pe baza teoriilor cîmpului cristalin şi a cîmpului liganzilor.

Originea absorbţiei în domeniul vizibil şi ultraviolet apropiat a rămas multă vreme neclară, datorită faptului că în marea majoritate a cazurilor componenţii unei combinaţii complexe — ionul metalic central şi liganzii — nu absorb în această regiune.

O interpretare riguroasă a spectrelor de absorbţie electronice ale combinaţiilor complexe ar trebui să explice în primul rînd originea absorbţiei în acest domeniu şi în al doilea rînd, forma benzilor şi intensitatea lor.

În cele ce urmează vor fi discutate cîteva aspecte teoretice şi experimentale referitoare la spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe în domeniul vizibil şi ultraviolet, începînd cu o scurtă prezentare istorică a modului în care au fost cercetate şi interpretate aceste proprietăţi şi încheind cu aplicarea teoriei cîmpului cristalin şi teoriei cîmpului liganzilor, pe baza cărora se poate realiza o interpretare riguroasă a spectrelor de absorbţie ale combinaţiilor complexe.

Culoarea caracteristică, proprietate comună multor combinaţii complexe, ceea ce indică o absorbţie în domeniul vizibil, a atras de mult atenţia cercetătorilor în acest domeniu.

Încă înainte de teoria coordinaţiei a lui Werner au existat încercări de a stabili o legătură între culoarea unei combinaţii complexe şi prezenţa anumitor grupări, adică între culoarea şi compoziţia combinaţiei respective.

S-a constatat însă că prezența unor anumite grupe într-o astfel de combinație nu corespunde unei culori specifice.

Werner a întreprins de asemenea un studiu sistematic asupra culorii combinațiilor complexe ajungînd la concluzia că, această proprietate, este mai curînd o funcție de modul de aranjare al liganzilor în jurul ionului metalic central, decît de compoziția acesteia.

Werner constată de asemenea că în cazul combinațiilor de cobalt trivalent, culoarea depinde într-o măsură considerabilă de natura atomilor donori ai celor șase liganzi.

Astfel, șase atomi de oxigen determină o culoare verde sau albastră, doi atomi de oxigen și patru de azot conduc la combinații de culoare purpurie sau roșie în timp ce un atom de oxigen și cinci de azot conduc la combinații de culoare roșie-cărămizie. Dacă în jurul ionului metalic sînt coordinați șase liganzi cu azot ca atom donor, se obțin combinații de culoare galbenă. Pe observații de acest gen s-a bazat unul dintre argumentele pentru atribuirea modului de legare al ionului NO_2^- în cei doi izomeri de legătură ai combinației $[Co(NH_3)_5 NO_2]^{2+}$. Izomerului de culoare roșie i s-a atribuit legătura Co—ONO, iar celui de culoare galbenă legătura Co—NO_2.

În jurul anului 1920, Schibata și mai tîrziu Tuschida întreprind un studiu sistematic asupra spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe de cobalt, crom și nichel.

Deoarece un număr mare de cercetători au interpretat structura combinațiilor complexe, considerînd trei benzi de absorbție în domeniul vizibil și ultraviolet, în studiul spectrelor de absorbție ale combinațiilor de forma generală $[Co(NH_3)_{6-n} (NO_2)_n]^{(3-n)+}$, cercetătorii japonezi consideră de asemenea importante trei benzi de absorbție.

Din studiile spectrale efectuate asupra acestor combinații, Tsuchida ajunge la concluzia că înlocuirea unei grupări NO_2^- cu o moleculă de NH_3 are un efect hipsocrom pentru prima bandă, și un efect batocrom pentru cea de-a doua. Din această comportare, Tsuchida conchide că primele două benzi au surse diferite. El atribuie prima bandă, din domeniul lungimilor de undă mari (450—550 mμ) tranzițiilor electronice în nivelul incomplet al ionului metalic central, iar cea de-a doua bandă, de la lungimi de undă ceva mai mici (320—400 mμ) tranziției electronilor care iau parte la legătura coordinativă.

Există combinații complexe ca, de exemplu, $K_2[Hg J_4]$, care nu prezintă maxime de absorbție în domeniul primei benzi, ci numai în domeniul celei de-a doua și a treia. Deoarece electroni de legătură sînt conținuți în mod sigur și în această combinație complexă, Tsuchida ajunge la concluzia că prima bandă nu apare în mod necesar în urma formării legăturilor coordinative. Observații asemănătoare s-au făcut și asupra altor combinații complexe.

Banda a doua pare a fi o funcție de legătură și această bandă este considerată de Tsuchida, absorbția caracteristică a combinației complexe.

Pe baza datelor acumulate pentru nitro-aminele complexe de cobalt, Shibata și Tsuchida stabilesc că, banda a treia de absorbție de la lungimi

de undă foarte mici apare numai atunci cînd în combinaţia respectivă există două grupări acide, în poziţie trans, una faţă de alta.

Cînd tehnica experimentală a permis cercetarea absorbţiei şi sub 240 mμ s-a dovedit că şi diaciotetraminele cu structură cis prezintă absorbţie în acest domeniu însă la lungimi de undă mai mici decît 250 mμ.

Studiind spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe de cobalt şi crom trivalent în regiunea 220-650mμ, Linhard şi Weigel stabilesc că absorbţia soluţiilor aminelor complexe ale acestor elemente se compune din absorbţia caracteristică nucleului complex propriu-zis, din absorbţia anionului hidratat şi din absorbţia datorită asociaţiilor de tipul $[Co(NH_3)_6Cl]^{2+}$. Spectrul de absorbţie al ionului $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ constă din benzi care îşi au originea în ionul metalic central şi benzi atribuite liganzilor.

Din această succintă prezentare a unora dintre cele mai importante lucrări, care au încercat o interpretare a spectrelor de absorţie ale combinaţiilor complexe se ajunge la concluzia că pentru aceste combinaţii, originea absorbţiei rămîne încă neclară. Toate aceste lucrări nu s-au putut ridica deasupra faptelor experimentale, observate, pe care au încercat să le interpreteze. Concluzia foarte importantă care se desprinde din lucrările referitoare la spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe din această perioadă este aceea că benzile de absorbţie din domeniul lungimilor de undă mari — vizibil şi ultravioletul apropiat — sînt determinate de procese care au loc în învelişul electronic *d* incomplet al ionului metalic central, fără să se poată face precizări mai concrete în acest sens.

Teoriile pe baza cărora a fost posibilă interpretarea originii şi particularităţilor benzilor de absorbţie ale combinaţiilor complexe sînt: teoria cîmpului cristalin şi teoria cîmpului liganzilor.

În domeniul la care se limitează această tratare anume vizibil şi ultraviolet, o combinaţie complexă prezintă cîteva benzi de absorbţie foarte diferite ca intensitate şi formă — care fără îndoială au origini diferite. Datorită acestui fapt în cele ce urmează se vor discuta unele particularităţi ale acestor spectre, în funcţie de originea benzilor de absorbţie, şi anume:

— benzi atribuite cîmpului liganzilor (vizibil şi ultraviolet apropiat);
— benzi atribuite proceselor de oxidoreducere — benzi cu transfer de sarcină (ultraviolet);
— benzi proprii ligandului.

2. BENZI ATRIBUITE CÎMPULUI LIGANZILOR

În discutarea teoriilor folosite în studiul combinaţiilor complexe s-a subliniat insuficienţa unora din aceste teorii, ca teoria electrostatică precuantică şi teoria legăturii de valenţă în explicarea spectrelor de absorbţie ale acestor combinaţii.

Problema dificilă în explicarea acestor proprietăţi a fost stabilirea nivelelor energetice între care au loc tranziţiile care determină absorbţia în domeniul vizibil şi ultraviolet apropiat. Acest lucru a devenit posibil

numai în momentul în care s-a stabilit efectul cîmpului electric creat de liganzi asupra stărilor ionului metalic central. Cu alte cuvinte, benzile de absorbție observate în spectrele combinațiilor complexe, în domeniul vizibil și ultravioletul apropiat, sînt determinate de tranziții electronice între nivelele energetice care rezultă în urma scindării termenilor ionului metalic central sub acțiunea cîmpului creat de liganzi.

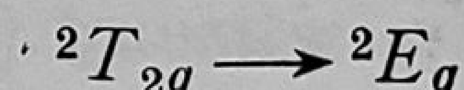
Aceasta înseamnă că o interpretare riguroasă a spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe în acest domeniu este posibilă numai pe baza teoriei cîmpului cristalin și teoriei cîmpului liganzilor, cu ajutorul cărora se pot stabili nivelele energetice ale sistemului considerat.

Pe baza acestor teorii vor fi discutate în cele ce urmează unele din cele mai importante particularități ale spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe, și anume acelea referitoare la numărul benzilor de absorbție, la forma și intensitatea lor.

Originea absorbției în domeniul lungimilor de undă mari este, după cum s-a spus, cîmpul creat de liganzi. Aceasta reiese în primul rînd din faptul că diferențele de energie între orbitalele d, neechivalente în cîmp cristalin, diferențe apreciate prin parametrul de scindare Δ, sînt relativ mici. Aceasta înseamnă că numărul benzilor prezente în spectrul de absorbție al unei combinații complexe, în domeniul lungimilor de undă mari, este determinat de numărul nivelelor energetice posibile pentru sistemul considerat. După cum se știe din discutarea teoriei cîmpului cristalin, numărul unor astfel de nivele este determinat de configurația electronică a ionului metalic central și de simetria cîmpului creat de liganzi.

Datorită acestui fapt, examinarea diagramei nivelelor de energie ale unui sistem dat permite aprecierea numărului benzilor lui de absorbție în domeniul lungimilor de undă mari.

În cele ce urmează, vor fi considerate din acest punct de vedere configurațiile d^n, care au fost discutate și la tratarea teoriei cîmpului cristalin și anume d^1 și d^2. Astfel, de exemplu, pentru o combinație complexă în care ionul metalic central are configurația d^1, cum este $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, se prevede, — pe baza acestei teorii, — o singură tranziție în domeniul vizibil, și anume de la starea fundamentală T_{2g}, la prima stare excitată E_g, care corespunde promovării singurului electron d din nivelul t_{2g} în nivelul e_g. Adică:



$$^2T_{2g} \longrightarrow {}^2E_g$$

Dacă nu se ține seama de modificarea lungimii legăturii metal-ligand, în urma acestei tranziții electronice, parametrul de scindare Δ este o măsură a frecvenței maximului de absorbție, conform relației:

$$\Delta = h\nu = E(E_g) - E(T_{2g})$$

Efectul cîmpului cristalin (a cărui tărie, apreciată prin Δ, crește de la zero la valori foarte mari) asupra energiei termenilor ionului central cu configurație d^1, poate fi urmărită într-o diagramă Orgel de felul celei indicate în figura 27.

Experimental, în spectrul acestei combinații, în domeniul lungimilor de undă mari se constată prezența unei singure benzi de absorbție.

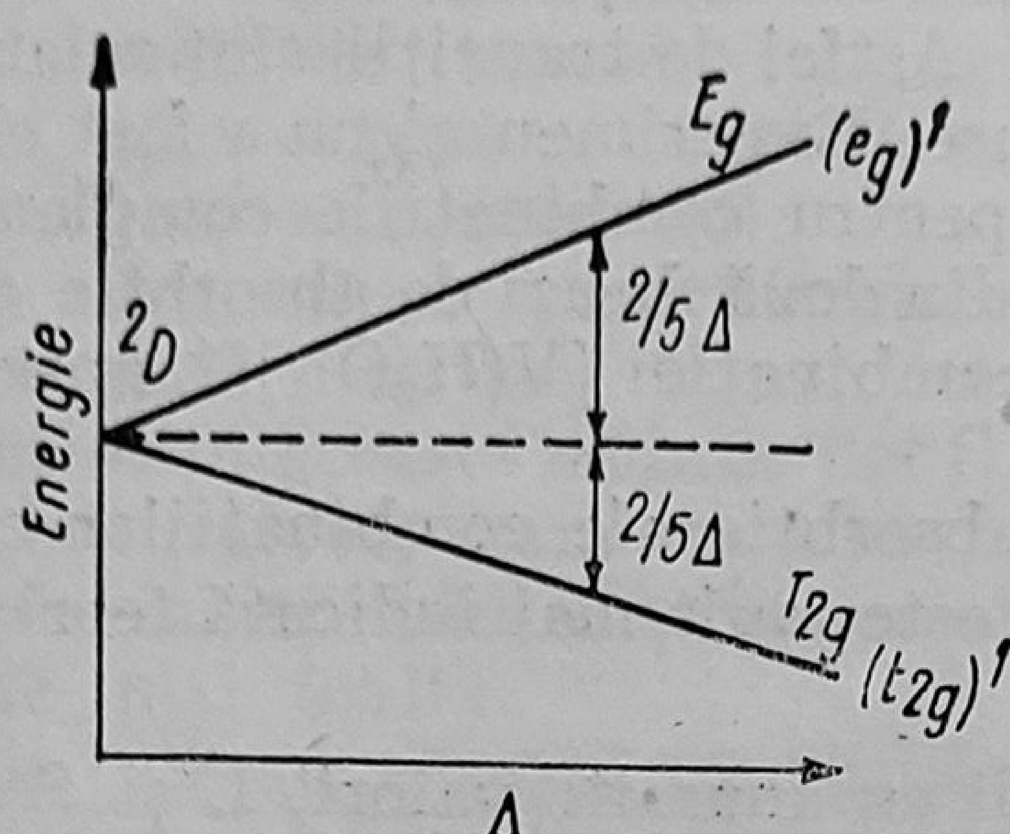


Fig. 27. Diagrama nivelelor de energie pentru configuraţia d^1, într-un cîmp de simetrie octaedrică.

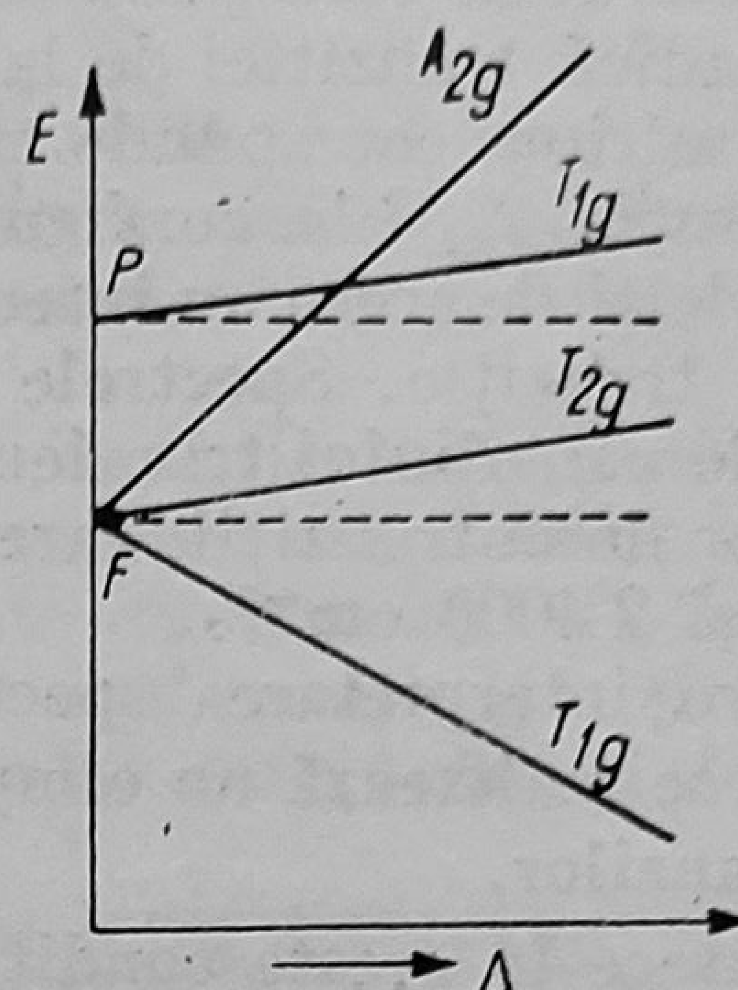


Fig. 28. Diagrama nivelelor de energie pentru configuraţia d^2, într-un cîmp de simetrie octaedrică.

Astfel de tranziţii, între termeni energetici care provin din stările atomice d ale ionului metalic central se numesc tranziţii $d-d$.

În acelaşi mod se poate prevedea o singură bandă de absorbţie în această regiune şi pentru combinaţiile complexe în care ionul metalic central are configuraţia d^9. Astfel, de exemplu, într-un cîmp de simetrie octaedrică, starea fundamentală a ionului Cu^{2+}, ^2E_g corespunde configuraţiei $t_{2g}^6 e_g^3$ şi singura stare excitată este $^2T_{2g}$ cu configuraţia $t_2^5 e_g^4$.

Cu alte cuvinte o combinaţie complexă de acest tip prezintă o comportare spectrală analogă cu acea a unei combinaţii octaedrice în care ionul central are configuraţia d^1. Aproape toate combinaţiile complexe ale cuprului bivalent prezintă în această regiune o singură bandă de absorbţie, care este însă neobişnuit de largă. Această caracteristică a benzii se poate explica — după cum se va arăta mai departe — prin devierea combinaţiilor complexe ale cuprului bivalent de la simetria octaedrică regulată.

Spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe în care ionul metalic central are mai mulţi electroni d, sînt mult mai complicate, deoarece în astfel de sisteme există mai multe nivele energetice, între care sînt posibile tranziţii electronice.

Pentru o combinaţie de simetrie octaedrică al cărei ion metalic central are configuraţia d^2, de exemplu $[V(H_2O)_6]^{3+}$, se pot prevedea, pe baza nivelelor de energie, reprezentate prin diagrama Orgel din figura 28 trei tranziţii, şi anume:

$$^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$$
$$^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$$
$$^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3A_{2g}$$

Primele două corespund tranziției unui electron din nivelul t_{2g} în nivelul e_g adică tranziției de la configurația $(t_{2g})^2$ la configurația $(t_{2g})(e_g)$; în timp ce ultima corespunde tranziției ambilor electroni, adică trecerii de la configurația $(t_{2g})^2$ la configurația $(e_g)^2$. Astfel de tranziții sînt relativ puțin probabile și de aceea au intensități reduse. Experimental nu a fost observată această tranziție. Spectrele obținute pentru combinațiile complexe octaedrice ale vanadiului trivalent constau din două benzi de absorbție atribuite primelor două tranziții, care în cazul combinației $[V(H_2O)_6]^{3+}$ apar la circa 17 000 și 2 4000 cm^{-1}.

Pentru interpretarea spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe în care se realizează un cîmp puternic este mult mai indicată teoria cîmpului liganzilor.

Deoarece în aceste condiții, termenii cu anumite valori, L și S își pierd sensul, interpretarea spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe nu se mai poate limita numai la considerarea scindării termenului fundamental al ionului liber.

Pe baza teoriei cîmpului liganzilor, absorbția acestor combinații se explică prin tranziția unui electron dintr-o orbitală moleculară în alta sau prin schimbarea direcției spinului, în interiorul aceleiași orbitale.

Cu alte cuvinte dacă se cunoaște distribuția energetică a orbitalelor moleculare și repartizarea electronilor în aceste orbitale, adică configurația electronică a combinației considerate se pot prevedea tranzițiile care conduc la absorbție în acest domeniu de lungimi de undă.

Din examinarea diagramei orbitalelor moleculare pentru o combinație complexă octaedrică de simetrie O_h, se ajunge la concluzia că tranziția care corespunde celei mai mari lungimi de undă, reprezintă tranziția unui electron din nivelul t_{2g} (neliant) în nivelul e_g (antiliant). Acest lucru este evident datorită faptului că orbitalele t_{2g} reprezintă nivelul ocupat cel mai înalt, iar orbitalele e_g^* reprezintă nivelul liber cel mai jos.

După ce s-a stabilit originea absorbției și numărul benzilor care pot să apară în spectrul unei combinații complexe date, în domeniul lungimilor de undă mari, altă problemă care trebuie discutată, este aceea referitoare la stabilirea tranzițiilor posibile între diversele nivele energetice. Considerarea acestei probleme se reduce în fond la discutarea regulilor de selecție pe baza cărora se pot determina tranzițiile electronice care conduc la absorbție optică. După cum se va arăta și în cele ce urmează, considerarea regulilor de selecție permite explicarea altei caracteristici a spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe, și anume a intensității benzilor.

Fără să se dezvolte această problemă, în cele ce urmează se vor indica numai cîteva din particularitățile regulilor de selecție, aplicate la combinațiile complexe, necesare unei aprecieri calitative a caracteristicilor spectrelor de absorbție ale acestor combinații.

a. REGULI DE SELECȚIE

Dacă în domeniul lungimilor de undă mici apar benzi de absorbție extrem de intense ($\varepsilon_{max} \simeq 10^4 - 10^5$) în domeniul lungimilor de undă mari, apar o serie de benzi slabe, cu un coeficient de extincție ε_{max}. foarte mic (mai mic decît 50).

Aceasta înseamnă că tranzițiile care determină absorbția în domeniul lungimilor de undă mari sînt tranziții interzise. Așa cum s-a stabilit benzile de absorbție din această regiune pot fi interpretate ca tranziții $d-d$, adică tranziții între nivele care rezultă din aceeași configurație d^n, și anume tranziții de la termenul fundamental al sistemului considerat la termeni de energie mai înaltă.

Regulile care guvernează tranzițiile electronice între diverse nivele energetice ale unei combinații complexe pot fi formulate în modul următor.

Tranzițiile în care de la starea fundamentală la starea excitată se modifică numărul electronilor impari, sînt interzise de spin sau multiplicitate.

Tranzițiile în interiorul unui grup de orbitale dat, p sau d, adică tranziții care conduc numai la o redistribuire a electronilor în același nivel dat, sînt Laporte interzise, dacă molecula are centru de simetrie.

Pentru a înțelege modul în care operează regulile de selecție în combinațiile complexe, în cele ce urmează acestea vor fi considerate mai îndeaproape.

După cum se știe în cele mai multe cazuri, configurația stării fundamentale dă naștere la un număr oarecare de termeni. În aceste cazuri vor fi posibile în primul rînd tranziții de la termenul fundamental la ceilalți termeni ai aceleiași configurații. Deoarece termenul fundamental este termenul cu spin maxim, aceste tranziții care determină o rearanjare a electronilor în aceeași configurație sînt toate interzise de spin; cu toate acestea în anumite cazuri ele pot să apară cu intensitate slabă.

Pe lîngă acestea sînt posibile de asemenea tranziții care au loc între termenul fundamental și termeni excitați, care corespund tranziției unui electron din nivelul t_{2g} în nivelul e_g. Unele din aceste tranziții pot fi de asemenea spin interzise. Tranzițiile care au loc între termenul fundamental și termeni excitați cu aceeași multiplicitate de spin sînt permise.

Intr-o combinație complexă cu simetrie octaedrică, toate aceste tranziții, care în realitate reprezintă tranziții $d-d$, sînt interzise de simetrie.

Caracterul interzis pentru aceste tranziții rezultă din faptul că într-o combinație complexă care posedă un centru de simetrie — cum este o combinație complexă octaedrică — toate stările care rezultă dintr-o configurație d^n, au caracter g. Pentru astfel de sisteme sînt permise numai tranziții de tipul $g \to u$, în timp ce tranzițiile $g \to g$ și $u \to u$ sînt interzise.

Dacă această regulă ar fi întru totul valabilă, tranzițiile între diversele stări care rezultă din aceeași configurație d^n — într-un cîmp de simetrie octaedrică, ar trebui să aibă o intensitate de absorbție zero.

În realitate aceste tranziții au loc, dar benzile respective au intensități mult mai mici decît intensitatea prevăzută pentru tranzițiile electronice permise de simetrie.

Mecanismul care face posibil acest lucru este acela numit cuplare vibronică. În mod calitativ, acest mecanism poate fi interpretat în sensul că la un moment dat în cursul vibrațiilor normale, unele molecule pot suferi o distorsiune ușoară de la configurația octaedrică regulată care distruge centrul de simetrie.

În aceste condiții stările care rezultă din configurația d^n, nu-și mai păstrează în mod riguros caracterul lor g; orbitalele d și p sînt „amestecate" și tranziția apare între nivele d cu cantități diferite de caracter p, devenind astfel ușor permisă. Intensitatea acestor tranziții este în mod grosier proporțională cu gradul de amestecare.

Aceste tranziții sînt vibronic permise, iar efectul este descris ca o cuplare vibronică.

În combinațiile complexe ale manganului (II) cu configurația d^5, toate tranzițiile $d-d$ sînt interzise atît de multiplicitate cît și Laporte. Dacă nu ar avea loc cuplarea vibronică, aceste combinații ar fi incolore. În realitate, ionul $[M_n(H_2O)_6]^{2+}$ este colorat slab roz, benzile de absorbție ale acestei combinații în domeniul vizibil se caracterizează printr-o intensitate foarte redusă. Într-o combinație complexă tetraedrică, care nu prezintă centrul de simetrie, tranzițiile $d-d$ sînt ceva mai intense decît într-o combinație octaedrică.

Pe baza fenomenului de cuplare vibronică — menționat mai sus — care poate fi tratat folosind metodele teoriei grupurilor se poate arăta că toate tranzițiile între termenii diferitelor configurații $(t_{2g})^m(e_g)^n$, sînt permise vibronic, unele din aceste benzi fiind spin-interzise și foarte slabe, altele spin-permise și comparativ puternice.

b. LĂRGIMEA BENZILOR

În spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe, în domeniul vizibil și ultraviolet se observă atît benzi largi cît și benzi foarte înguste de intensitate mică. În general s-a constatat că benzile de absorbție cele mai puternice, adică benzile atribuite tranzițiilor permise de multiplicitate sînt largi în timp ce unele benzi de absorbție slabe — interzise de multiplicitate — sînt ascuțite. Orgel explică această diferență, pornind de la faptul că toate tranzițiile permise de multiplicitate corespund unui transfer de electroni din nivelul t_{2g} în nivelul e_g, adică $t_{2g} \rightarrow e_g$. O astfel de tranziție conduce la o stare excitată în care distanța internucleară de echilibru, între ionul metalic central și ligand este mai mare decît în starea fundamentală.

Cu alte cuvinte în stările excitate, ionul metalic central interacționează cu vecinătatea lui într-un mod calitativ diferit, față de același ion în starea fundamentală. Dacă vecinătatea ionului central este oarecum variabilă, cum se întîmplă în soluția unui ion complex, energia tranziției va depinde atunci de pozițiile momentane ale moleculelor vecine și de aceea va fi ea însăși ușor variabilă. Acest lucru conduce la o lărgire a benzilor de absorbție. În cazul mult mai general, excitarea optică poate să apară fără nici

o modificare în distanța internucleară, molecula fiind într-o stare excitată vibrațional. În aceste condiții pot să apară mai multe linii care corespund la diferite stări excitate vibrațional, așa de aproape una de alta încît nu se pot distinge. Tranziția conduce atunci la o bandă largă.

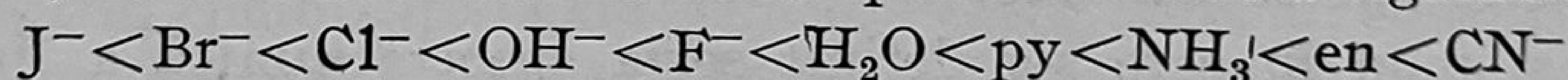
Unele tranziții spin-interzise nu afectează distribuția electronilor în nivelele respective, ci modifică numai orientarea relativă a spinilor, conducînd astfel la o rearanjare a electronilor într-un nivel dat. În aceste condiții se observă linii foarte ascuțite. Astfel, în combinațiile complexe ale cromului (III) apare o tranziție de la o stare fundamentală care conține în nivelul t_{2g} trei electroni impari la o stare excitată în care, doi electroni în acest nivel sînt împerecheați, iar al treilea este impar. În astfel de tranziții, interzise de multiplicitate, diferența între distanțele internucleare de echilibru ale stărilor excitată și fundamentală este mică. Datorită acestui fapt astfel de tranziții conduc la linii ascuțite.

Lărgirea unei benzi poate să apară de asemenea ca o consecință a devierii sistemului respectiv de la simetria perfect cubică. Combinațiile complexe ale cuprului bivalent (configurație d^9) de forma generală $[CuA_6]^{2+}$ prezintă un exemplu din acest punct de vedere.

Ținînd seama de efectul asimetriei interne asupra nivelelor energetice ale ionului centrul, se constată că în astfel de combinații sînt posibile trei tranziții în locul singurei tranziții prevăzută pe baza nivelelor de energie într-un cîmp octaedric. Datorită faptului că scindarea este relativ mică, tranzițiile sînt apropiate ca energie și benzile se pot suprapune formînd o bandă compusă, largă.

c. INFLUENȚA LIGANZILOR. SERIA SPECTROCHIMICĂ

Încă înainte de apariția teoriei cîmpului cristalin în spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe octaedrice au fost observate o serie de regularități. Astfel, de exemplu, s-a observat că înlocuirea succesivă a J^- cu Br^-, Cl^- și H_2O deplasează sistemul de benzi spre lungimi de undă progresiv mai mici. Efecte similare au fost observate și la alți liganzi, astfel încît a devenit posibilă clasificarea acestora pe baza efectelor lor spectrale, ceea ce a condus la seria spectrochimică a liganzilor:



$$J^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < py < NH_3 < en < CN^-$$

adică ordinea în care liganzii determină absorbție la lungimi de undă din ce în ce mai mici.

În mod grosier, acest efect pare a fi independent de natura atomului central.

Seria indicată mai sus a fost alcătuită și discutată de Tsuchida și este cunoscută ca seria spectrochimică a lui Tsuchida.

Pentru liganzii poliatomici care se pot lega prin atomi donori diferiți, poziția în seria spectrochimică este determinată de natura atomului donor respectiv. O astfel de serie a atomilor donori este



J, Br, Cl, S, F, O, N, C

Pe baza teoriei cîmpului cristalin apare evident faptul că parametrul care descrie seria spectrochimică, este parametrul de scindare în cîmp cristalin, Δ.

În seria indicată mai sus, Δ crește mai mult sau mai puțin independent de ionul metalic central, de la stînga la dreapta. Cu alte cuvinte pentru combinațiile complexe ale unui ion metalic dat, energia primei benzi de absorbție trebuie să crească de-a lungul acestei serii.

În realitate însă există, șiruri spectrochimice diferite pentru diferiți atomi metalici centrali. Pe lîngă aceasta pentru ionii centrali cu configurațiile d^4, d^5, d^6, d^7, în care multiplicitatea stării fundamentale este diferită în funcție de natura cîmpului creat de liganzi pot să apară două tipuri distincte de comportare spectrală. În astfel de cazuri, influența liganzilor asupra spectrelor de absorbție trebuie să fie caracterizată prin două șiruri spectrochimice.

Dependența spectrochimică a diferitelor benzi de absorbție poate fi apreciată prin mărimea $d(\Delta E)/d(\Delta)$, care, în același timp este și o măsură a lărgimii benzilor. Acest raport reprezintă dependența variației de energie (ΔE fiind diferența între energia stării finale și inițiale) de parametrul de scindare Δ.

Din cele de mai sus reiese că se poate prevedea o dependență spectrochimică numai pentru acele tranziții $d-d$ care determină modificarea numărului de electroni în nivelele t_{2g} și e_g, adică pentru tranziții spin-permise. În felul acesta apare clar faptul că deplasările spectrale ale diferitelor benzi și forma „largă“ a benzilor spin-permise sînt strîns înrudite astfel, încît pot fi exprimate prin aceeași mărime. Cu alte cuvinte, cu cît banda este mai largă cu atît va fi mai mult deplasată la înlocuirea liganzilor într-o combinație complexă dată cu liganzi situați aproape de aceștia în seria spectrochimică.

Pentru tranzițiile în care numărul electronilor în nivelele t_{2g} și e_g nu se schimbă, $d(\Delta E)/d(\Delta)=0$. Benzile de absorbție generate de astfel de tranziții sînt înguste și nu prezintă dependență spectrochimică.

Tranzițiile care sînt însoțite de modificarea configurației, adică cele pentru care $d(\Delta E)/d(\Delta)\neq 0$ conduc la benzi largi care trebuie să asculte de deplasările spectrochimice.

În același mod în care s-a definit seria spectrochimică a liganzilor se poate defini o serie spectrochimică a ionilor metalici centrali pentru același ligand, după cum urmează

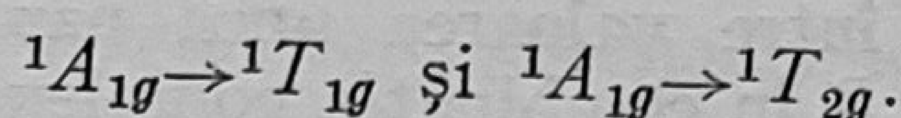
Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) ~ V(III) < Co(III) < Mo (IV) < Mo(III) < Rh(III) ~ Ru(III) < Pd(IV) < Ir(III) < Re(IV) < Pt(IV).

Din seria indicată mai sus se observă o creștere a lui Δ cu trecerea de la o serie de tranziție la alta, și anume $3d^n < 4d^n < 5d^n$ ca și cu creșterea stării de oxidare (II) < (III) < (IV).

Deviații de la simetria octaedrică care pot să apară datorită efectului Jahn-Teller, pot afecta uneori ordinea în această serie.

Spre deosebire de seria spectrochimică simplă discutată mai sus, care reprezintă aranjarea liganzilor după valoarea $Dq(\Delta)$ pe care aceştia o determină într-un ion complex, Mc Clure [1] stabileşte o serie spectrochimică bidimensională în care liganzii sînt aranjați după efectele lor σ şi π antiliante. Din acest punct de vedere se presupune că influența exercitată de fiecare anion al unei înconjurări date asupra electronilor d poate fi caracterizată printr-o contribuție σ-antiliantă şi π-antiliantă. Pe baza unei astfel de serii este posibilă interpretarea spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe cu simetrie mai joasă decît simetria cubică. Dacă unul din liganzi diferă de ceilalți, contribuțiile lui σ şi π-antiliante în anumite direcții vor fi diferite şi în consecință degenerarea orbitalelor poate fi parțial îndepărtată. Acest lucru conduce la scindarea benzilor de absorbție în spectrul electronic al unei combinații complexe.

Pentru a ilustra cele indicate mai sus se consideră cazul combinațiilor complexe de cobalt trivalent, deşi tratarea nu este limitată la acest ion. Pentru o combinație complexă de tip spin-jos în care ionul metalic are configurația d^6, tranzițiile spin-permise sînt:



$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \text{ şi } {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}.$$

În spectrul de absorbție al unei astfel de combinații, de exemplu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, se constată prezența în această regiune a două benzi, care sînt atribuite tranzițiilor indicate mai sus.

Într-o combinație de tip pentamină $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, ligandul anionic X interacționează în mod diferit cu ionul metalic central față de moleculele de amoniac.

Dacă ligandul anionic este, de exemplu, clor, interacția σ exercitată de acesta va fi mai slabă, iar interacția π mai puternică, decît a ligandului NH_3. Dacă se presupune în mod arbitrar că acest anion este localizat în orbitala d_{z^2}, atunci în combinația $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ energiile relative ale orbitalelor d_{z^2}, d_{xz} şi d_{yz} vor fi afectate în mod diferit față de combinația $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Interacția π mai puternică a ionului Cl^- determină creşterea energiei orbitalelor d_{xz} şi d_{yz}, iar o interacție σ mai slabă scade energia orbitalei d_{z^2}. Datorită acestui fapt degenerarea stării triplet este îndepărtată şi această stare este scindată în stările E şi A, ceea ce determină modificări în spectrul combinației considerate. Pentru sistemul considerat, cloropentamină, se observă numai scindarea benzii atribuite primei tranziții, scindarea benzii atribuite celei de-a doua tranziții care trebuie să fie mai mică, nu se observă.

d. SERIA NEFELAUXETICĂ

În afara parametrului de scindare Δ, a cărui semnificație este acum cunoscută, o combinație complexă a unui metal tranzițional mai poate fi caracterizată printr-un alt parametru, şi anume parametrul repulsiei interelectronice. Includerea efectului repulsiei interelectronice este

după cum se știe necesară, deoarece efectele ei energetice sînt destul de mari pentru a afecta spectrele în domeniul vizibil și ultraviolet.

Frecvența tranzițiilor electronice se calculează după cum se știe din diferența de energie a nivelelor între care acestea au loc. Energiile experimentale obținute din spectrele de absorbție sînt aproape întotdeauna mai mici, decît valorile calculate în modul indicat. Deviația observată poate fi atribuită caracterului covalent al legăturii.

Delocalizarea orbitalelor e_g și t_{2g} prin amestecarea lor cu orbitalele liganzilor în urma formării orbitalelor moleculare care determină o creștere a caracterului covalent al legăturii, reduce repulsia între electronii *d* în ionul metalic în combinația complexă, față de repulsia în ionul în stare liberă. Datorită acestui fapt pe lîngă tăria cîmpului creat de liganzi, integralele de repulsie interelectronică reprezintă parametrii importanți pentru o combinație complexă.

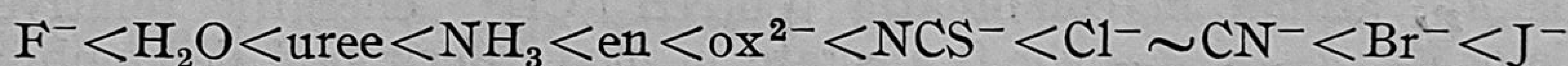
Dacă parametrul Δ determină clasificarea liganzilor și ionilor centrali în serii spectrochimice, parametrul β determină aranjarea acestora în seria nefelauxetică.

β reprezintă raportul între valoarea unui parametru reprezentativ al repulsiei interelectronice *B* în combinația complexă și în ionul liber corespunzător, anume:

$$\beta = \frac{B\ complex}{B\ ion\ liber}$$

Valoarea mai mică a parametrului *B* în combinația complexă față de ionul liber corespunzător explică deplasarea spre roșu a benzilor, observată, în general, în speciile coordinate.

Shäffer și Jörgensen definesc o serie nefelauxetică a liganzilor, în care aceștia sînt aranjați în ordinea descreșterii parametrului de repulsie interelectronică β, și anume:



$$F^- < H_2O < uree < NH_3 < en < ox^{2-} < NCS^- < Cl^- \sim CN^- < Br^- < J^-$$

care este foarte diferită de seria spectrochimică a liganzilor. Această serie reflectă tendința liganzilor de a forma legături covalente în combinațiile complexe. Astfel, apa și ionul fluor, liganzi cunoscuți ca formînd cu un ion central dat combinațiile cu cel mai redus caracter covalent, au pentru parametrul β valori aproape de unitate, în timp ce liganzii care formează legături cu caracter predominant covalent au pentru acest parametru valori mici.

Cu alte cuvinte, parametrul β poate servi ca o măsură a caracterului covalent al legăturii metal-ligand.

e. REGULA ÎNCONJURĂRII MEDII

Pentru aranjarea liganzilor în seria spectrochimică, pe baza deplasărilor spectrale observate, Tsuchida a cercetat nu numai combinațiile complexe octaedrice de tipul hexaminelor, ci și combinații de tipul pen-

taminelor şi tetraminelor, folosind pentru aceasta regula vecinătăţii medii.

Această regulă stabileşte că numerele de undă ale benzilor de absorbţie ale unei combinaţii complexe care conţine doi liganzi diferiţi pot fi calculate aproximativ din acelea ale combinaţiilor octaedrice conţinînd numai unul din liganzii respectivi după relaţia:

$$\tilde{\nu}(MA_nB_{6-n}) = \frac{n}{6}\tilde{\nu}(MA_6) + \frac{6-n}{6}\tilde{\nu}(MB_6)$$

cu condiţia ca în fiecare combinaţie, benzile să rezulte din tranziţii electronice corespunzătoare.

Recent C. K. Jörgensen semnalează o aplicaţie foarte interesantă a regulii vecinătăţii medii.

Revizuind, pe baza studiului spectrelor de reflexie, presupunerea lui Werner, referitoare la structura octocoordinată a combinaţiilor de forma $[Cr(III)en_2Cl_4]H$ şi $[Cr(III)en_2Cl_3ClO_4]H$, autorul stabileşte că de fapt aceste combinaţii sînt hexacoordinate, corespunzînd formulelor $[Cr\,en(en\,H)Cl_3]Cl$ şi $[Cr\,en(en\,H)Cl_3]ClO_4$, unde $en\,H = NH_2-CH_2-CH_2-NH_3^+$, care funcţionează ca un ligand monodentat.

Cele două benzi de absorbţie observate în spectrele acestor combinaţii aproximativ la 17 700 şi 23 900 cm^{-1}, şi care corespund primelor două tranziţii spin-permise, sînt caracteristice cromoforului $Cr(III)N_3Cl_3$ cu configuraţie facială. Pentru verificarea acestui lucru s-au folosit datele spectrale obţinute pentru combinaţiile $[Cr\,en_3]^{3+}$ (21 900 şi 28 500 cm^{-1}) şi $[Cr\,Cl_6]^{3-}$ (13 200 şi 18 700 cm^{-1}) şi relaţia indicată mai sus pentru regula vecinătăţii medii în care $A = en/2$, $B = Cl^-$ şi $n = 3$.

Într-o lucrare foarte recentă [2] se demonstrează că regula vecinătăţii medii, aşa cum a fost aplicată la combinaţiile de tipul $[M\,A_nB_{6-n}]$ reprezintă numai un caz particular al unei reguli mult mai generale a înconjurării medii, aplicabilă pentru un cromofor cu şase liganzi diferiţi.

3. BENZI CU TRANSFER DE SARCINĂ

Pe lîngă benzile atribuite tranziţiilor $d-d$, care apar la energii comparabile cu diferenţa de energie între nivelele t_{2g} şi e_g, în spectrul de absorbţie al unor combinaţii complexe apar o serie de benzi de energie mai mare, atribuite aşa-numitelor tranziţii cu transfer de sarcină intramoleculare.

Caracteristica acestor tranziţii constă în faptul că în procesul de absorbţie al luminii un electron este transferat de la o parte definită a sistemului — metal sau ligand, în cazul considerat — la alta.

În combinaţiile în care ionul metalic central are caracter oxidant, iar liganzii sînt uşor oxidabili, se observă benzi de transfer de sarcină care

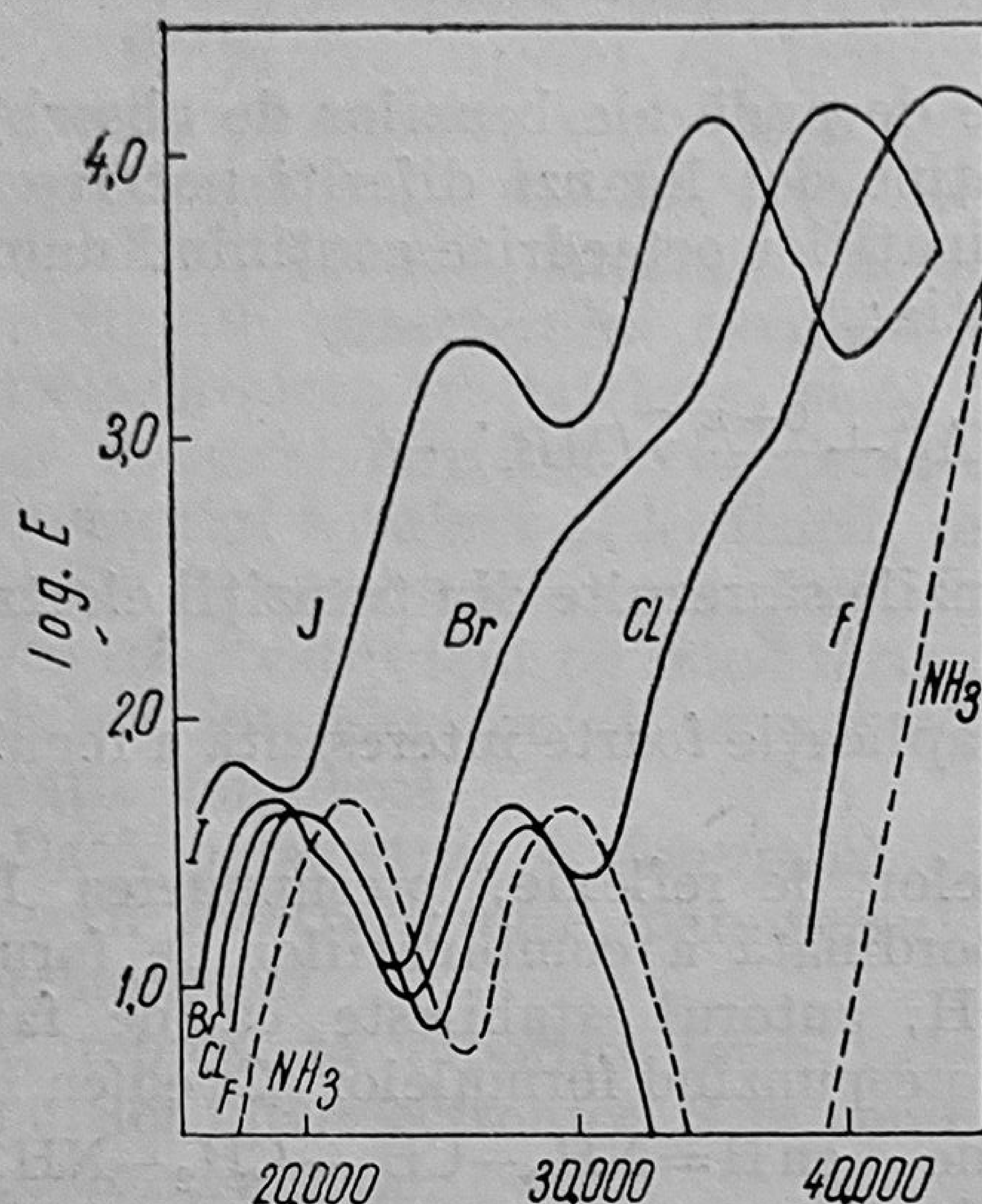


Fig. 29. Spectrele ionilor $[Co(NH_3)_5 X]^{?+}$, unde X este un ion halogen.

corespund la tranziții de tipul M←L, metalul fiind redus. În combinațiile în care un ion metalic, în stare de valență joasă coordinează liganzi cu afinitate mare pentru electroni, poate fi observat procesul invers, adică un transfer de sarcină în sensul M→L.

O serie de combinații complexe care prezintă benzi cu transfer de sarcină este seria acido-pentaminelor de cobalt (III) de forma $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$.

În aceste sisteme, tranziția are loc de la ligand la ionul metalic (L→M). Studiile efectuate asupra acestor combinații au stabilit că, lungimile de undă ale primelor benzi de absorbție puternice variază într-un mod foarte caracteristic cu natura ligandului X, anume pe măsură ce puterea reducătoare a halogenului crește, benzile respective se deplasează în mod progresiv spre lungimi de undă mai mari.

Astfel în timp ce pentru fluoropentamină absorbția puternică apare în ultravioletul îndepărtat, foarte aproape de domeniul de absorbție al combinației $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, celelalte halogeno-pentamine absorb la lungimi de undă în mod progresiv mai mari — astfel încît absorbția iododerivatului acoperă, după cum se vede din figura 29, absorbție atribuită tranzițiilor $d-d$ mai slabe.

Această absorbție este determinată de tranziția unui electron dintr-o orbitală moleculară, care constă mai ales dintr-o combinare a orbitalelor atomice π ale ligandului, într-o orbitală moleculară, care are caracter predominant de orbitală atomică d a ionului metalic.

Din cele de mai sus reiese că spectrul de absorbție al unei combinații complexe octaedrice conține, în general, un număr de benzi slabe sau foarte slabe atribuite tranzițiilor d-d interzise, urmate, la energii mai mari, de un număr de benzi de transfer de sarcină „permise", puternice.

4. BENZI DE ABSORBȚIE PROPRII LIGANZILOR

Pe lîngă benzile de absorbție de tipurile indicate mai sus, în spectrul unei combinații complexe mai apar și benzi atribuite tranzițiilor electronice din interiorul liganzilor, adică benzi proprii liganzilor.

În general, coordinarea afectează într-o măsură mai mare sau mai mică poziţia benzilor de absorbţie ale ligandului liber, determinînd deplasări, în general, mici ale acestora, deplasări care în acelaşi timp reflectă măsura în care procesul de coordinare modifică structura electronică a ligandului liber.

Dacă influenţa liganzilor asupra ionului metalic central se poate studia cu ajutorul unor metode teoretice ca teoria cîmpului cristalin şi teoria cîmpului liganzilor, nu se poate spune acelaşi lucru despre efectul invers, influenţa atomului central asupra liganzilor din punctul de vedere considerat.

[1] McClure, D. S. *Advance in the chemistry of the coordination compounds*. Edited by S. Kirschner, 1961, p. 498.
[2] Lepădatu, C. I. *Rev. Roum. Chim.*, 11, 1175, (1966).

Capitolul **12**

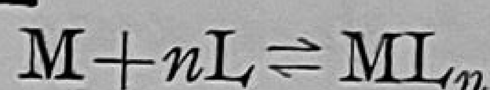
STABILITATEA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

1. INTRODUCERE

Una dintre cele mai importante proprietăţi ale combinaţiilor complexe şi în acelaşi timp dintre cele mai folosite este stabilitatea lor relativă.

Deşi termenul „stabilitate" poate fi folosit în multe sensuri, în cele ce urmează, acesta se va referi numai la aspectul termodinamic al stabilităţii combinaţiilor complexe.

Formarea unei combinaţii complexe poate fi reprezentată, în general, printr-un echilibru de forma:



Constanta de echilibru definită prin aplicarea legii acţiunii maselor la acest echilibru, folosind activităţile speciilor respective:

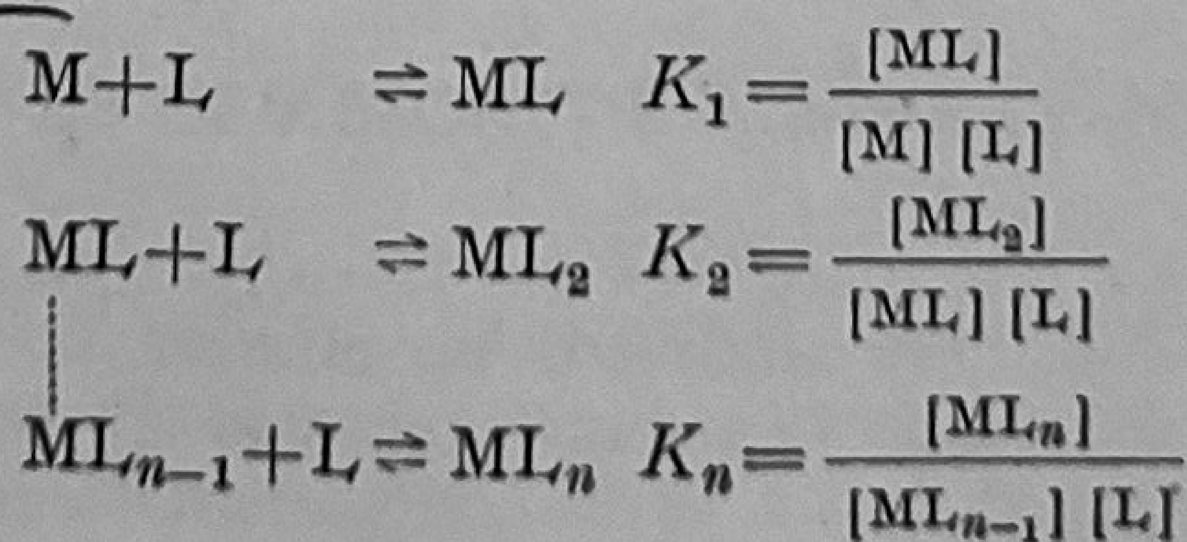
$$K_T^\circ = \frac{\{ML_n\}}{\{M\}\{L\}^n}$$

reprezintă constanta de stabilitate termodinamică.

Constanta de stabilitate, determinată experimental, este, de obicei, constanta de stabilitate de concentraţie sau stoichiometrică, în care activităţile speciilor sînt înlocuite prin concentraţiile lor. Adică:

$$K_T = \frac{[ML_n]}{[M]\,[L]^n}$$

Reacţiile de formare şi de disociere ale combinaţiilor complexe în soluţie sînt, în general, reacţii în trepte şi pentru fiecare treaptă, se poate scrie o constantă de echilibru:



Constantele K_1, K_2, ..., K_n, obținute prin aplicarea legii acțiunii maselor la ecuațiile de mai sus, reprezintă constantele de formare în trepte, iar produsul acestora reprezintă constanta de formare totală K_T, adică:

$$K_T = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3, \ldots, K_n$$

Valoarea numerică a constantei de stabilitate este o măsură a concentrațiilor relative ale speciilor la echilibru. Cu cît constanta de stabilitate a unei combinații complexe, este mai mare cu atît mai mare va fi concentrația acesteia, față de concentrațiile componentelor din care rezultă. Uneori în descrierea combinațiilor complexe se folosește reciproca lui K_T, cunoscută sub denumirea de constanta de instabilitate.

Cunoașterea constantelor de stabilitate ale combinațiilor complexe prezintă o deosebită importanță.

Pe baza acestor constante pot fi prevăzute condițiile optime pentru formarea maximă sau completă a unei combinații, pot fi obținute informații asupra concentrațiilor diferitelor specii ale unei combinații complexe în amestecuri de echilibru, probleme foarte importante în studiul proceselor de separare (extracție cu solvenți, schimbători de ioni, cromatografie).

Constanta de stabilitate a unei combinații complexe a fost considerată ca un criteriu experimental pentru clasificarea acestor combinații și pentru determinarea tipului de legătură metal-ligand. După valoarea acestei constante, combinațiile complexe au fost împărțite, mai mult sau mai puțin arbitrar, în două categorii: combinații complexe nestabile (slabe) și combinații complexe stabile (tari).

Constanta de stabilitate a unei combinații complexe este legată de alte mărimi termodinamice ale sistemului, respectiv prin relația:

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Cu alte cuvinte, constanta de stabilitate a unei combinații complexe — ca de altfel orice constantă de echilibru este măsura căldurii eliberate în reacția considerată și a variației entropiei sistemului. Cu cît cantitatea de căldură dezvoltată într-o reacție este mai mare cu atît produșii reacției sînt mai stabili.

Entropia unui sistem este o măsură a gradului de dezordine al acestuia.

Reiese că pentru aprecierea stabilității unei combinații complexe trebuie să se țină seama atît de contribuția entalpiei de formare a acestei combinații — căldura dezvoltată în reacția de formare —, cît și de contribuția entropiei reacției respective.

Considerînd în mod separat contribuția celor două efecte în cele ce urmează se va discuta problema stabilității combinațiilor complexe pe baza diverselor teorii folosite în studiul acestor combinații. În această tratare se va urmări atît interpretarea datelor existente cît și prezentarea elementelor necesare pentru prevederea stabilității în anumite cazuri date.

Interpretarea datelor referitoare la stabilitatea combinațiilor complexe s-a făcut, în general, prin corelarea lor cu o serie de caracteristici ale ionului metalic central — sarcină, rază, potențial de ionizare, electro-negativitate, — pe de o parte și ale liganzilor — sarcină, moment electric, bazicitate, proprietate de a forma chelați etc. — pe de altă parte.

În funcție de mecanismul, pe baza căruia poate fi interpretată formarea combinației complexe, interacțiuni electrostatice și de polarizare, sau interacțiuni de tip donor-acceptor, stabilitatea acesteia va fi determinată cu o importanță relativă diferită, de unii sau alții din factorii indicați mai sus. Aceasta înseamnă că stabilitatea combinațiilor complexe poate fi interpretată pe baza teoriilor generale ale acestor combinații.

Primele încercări de apreciere a stabilității relative a combinațiilor complexe au fost făcute pe baza modelului simplu electrostatic și al reprezentărilor de polarizare. Pe baza acestui model s-a stabilit o serie de corelații între stabilitatea combinațiilor complexe și unele particularități ale ionului metalic central — sarcină, rază, proprietăți de polarizare — ca și ale liganzilor — sarcină, sau moment electric, deformabilitate. Aceste corelații au bineînțeles, numai un caracter calitativ.

În ipoteza unei interacțiuni pur electrostatice între ionul metalic central și liganzi, corelația între stabilitatea acestor combinații și caracteristicele celor doi componenți ai sistemului este evidentă.

Pentru astfel de combinații stabilitatea crește, în general, cu sarcina și scade cu raza componenților combinației considerate — ion metalic și liganzi.

Unele abateri de la prevederile acestui model electrostatic simplu au fost interpretate pe baza interacțiunilor de polarizare metal-ligand.

După cum s-a arătat, în limitele teoriei electrostatice precuantice s-au putut calcula energiile de formare ale unor ioni complecși în stare gazoasă, pe baza cărora s-au putut face aprecieri asupra stabilității acestora. S-a arătat de asemenea cum prin luarea în considerare a interacțiilor de polarizare, se poate explica diferența constatată în stabilitatea combinațiilor complexe, conținînd ioni metalici cu învelișuri electronice diferite, ca și tendința preferențială a acestor ioni pentru anumiți liganzi.

Pe lîngă factorii menționați mai sus, o contribuție importantă la stabilitatea unei combinații complexe revine energiei de stabilizare în cîmp cristalin, pe baza căreia se poate explica ordinea observată în stabilitatea unor serii de combinații complexe.

După cum se știe, față de energia medie a electronilor d într-un cîmp octaedric, energiile nivelelor t_{2g} și e_g sînt $-2/5\Delta$ și $3/5\Delta$. Cu alte cuvinte, dacă se cunoaște configurația electronică a combinației complexe, se poate calcula energia totală de stabilizare a acesteia de către cîmpul cristalin. Pentru o configurație a stării fundamentale de forma $(t_{2g})^m(e_g)^n$, energia devine $\left(-\frac{2}{5}m+\frac{3}{5}n\right)\Delta$. Această mărime reprezintă o măsură aproximativă a stabilizării unei combinații complexe octaedrice, de către cîmpul cristalin.

O dovadă experimentală a contribuției efectelor cîmpului cristalin la stabilitatea combinațiilor complexe poate fi obținută prin considerarea combinațiilor elementelor bivalente, din prima serie tranzițională, cu apa ca ligand. Curba după care variază stabilitatea acestor combinații, în funcție de numărul atomic al elementelor (fig. 30, curba I) reprezintă în același timp variația energiei de stabilizare, în funcție de același parametru. Ionii metalici cu configurațiile d^0, d^5 și d^{10} — cărora, după cum se știe, le cores-

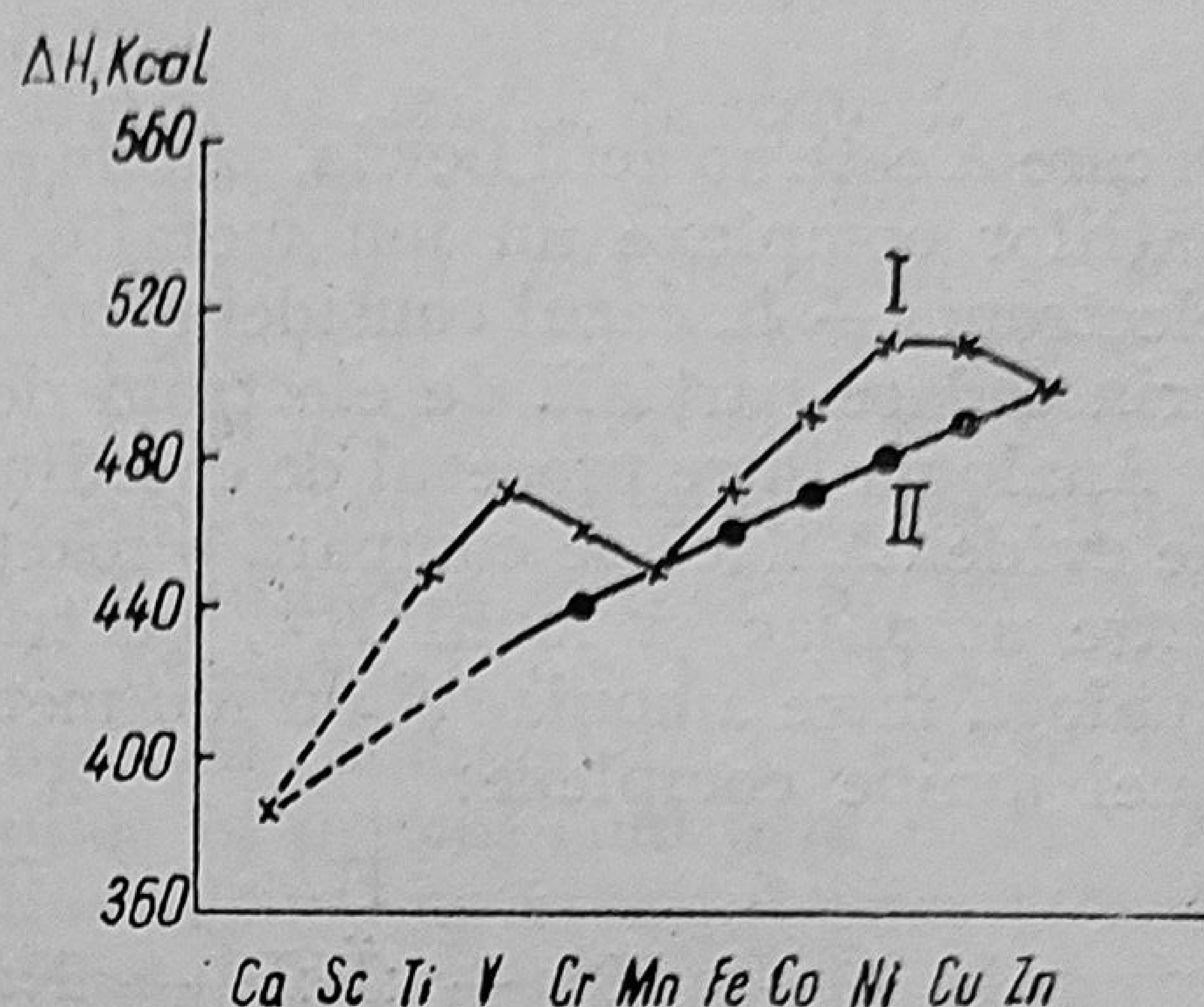


Fig. 30. Căldurile de hidratare ale ionilor bivalenți.

punde energia de stabilizare minimă (zero), formează combinațiile cele mai puțin stabile — corespunzătoare minimelor din curba indicată. Ionii metalici cu configurațiile $d^3(V^{2+})$ și $d^8(Ni^{2+})$ — cărora le corespunde energia maximă de stabilizare în cîmp cristalin, formează combinațiile cele mai stabile — corespunzătoare maximelor din curbă.

Fără considerarea efectelor cîmpului cristalin, valorile căldurilor de formare ale acestor combinații ar crește destul de regulat, de-a lungul unei curbe, care este aproape liniară (curba II, fig. 30). Creșterea observată în stabilitatea acestor combinații de-a lungul seriei considerate de la Ca^{2+} la Zn^{2+}, fiind atribuită descreșterii în același sens, a razei ionilor M^{2+}.

Din cele indicate mai sus, se ajunge la concluzia că tratarea electrostatică poate explica în mod satisfăcător stabilitatea unor combinații complexe, permițînd în același timp prevederea stabilității altora. Aceste posibilități ale teoriei se referă, în general, la combinațiile complexe ale metalelor de clasă „a", puternic electropozitive — pentru care, interacțiile electrostatice reprezintă contribuția determinantă la stabilitate.

În cazul combinațiilor complexe ale metalelor mult mai electronegative, ca platină, aur, mercur etc. ca și ale unor metale tranziționale mai ușoare, în stări de oxidare joase — deși interacțiile electrostatice pot fi încă importante în unele cazuri — alți factori încep să aibă rolul determinant asupra stabilității combinațiilor respective. Dintre aceștia o contribuție importantă revine în special caracterului covalent al legăturii metal-ligand, și efectelor de cîmp cristalin.

Datorită acestui fapt pentru discutarea stabilității combinațiilor, în care contribuția caracterului covalent al legăturii metal-ligand este importantă, trebuie folosită o tratare care să reflecte natura acestor interacții.

Dacă într-o combinație complexă, legătura metal-ligand este de tip donor-acceptor, combinația respectivă poate fi privită ca rezultatul unei reacții acid-bază Lewis.

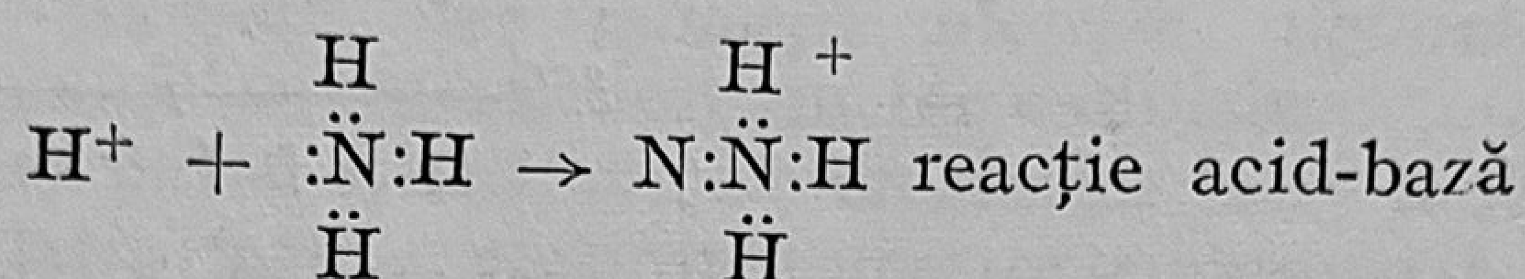
Sub forma generală, o astfel de reacţie acid-bază poate fi reprezentată ca:

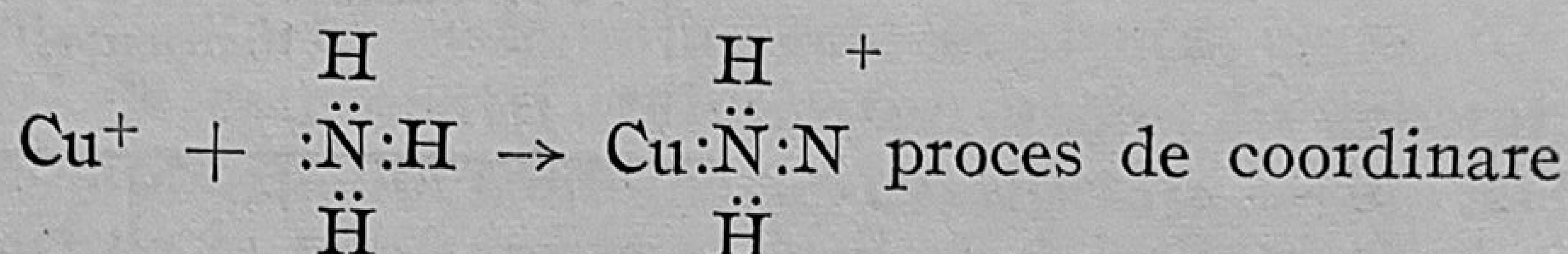


$$A + :B \rightleftharpoons A:B$$

în care A este un acid Lewis, sau un acceptor de electroni, — în cazul combinaţiilor complexe un ion metalic, —:B, o bază Lewis, sau un donor de electroni, — în cazul considerat un ligand —, iar A:B, combinaţia formată, prin cedare parţială de electroni de la B la A.

Analogia între procesul de coordinare şi o reacţie acid-bază apare deosebit de evidentă dacă se compară o reacţie tipic acid-bază, de exemplu, reacţia între amoniac şi ionul H^+, pentru formarea ionului amoniu, cu reacţia analogă între amoniac şi un ion metalic, de exemplu, Cu^+, pentru formarea unei amine complexe:





Pe lîngă ionii metalici, în aceeaşi categorie de acizi Lewis sînt cuprinse şi combinaţii ca BF_3, $AlCl_3$, SO_3 etc., care pot accepta electroni. Datorită acestui fapt combinaţiile $F_3B \cdot NH_3$ şi $C_5H_5N \cdot SO_3$, numite, de obicei, compuşi de adiţie, pot fi privite ca rezultînd printr-un proces acid-bază asemănător.

Liganzii, clasificaţi drept baze Lewis, adică donori de electroni, sînt în general sisteme, ioni sau molecule neutre, care au cel puţin o pereche de electroni neparticipanţi.

Pe baza celor indicate mai sus, se poate prevedea că tendinţa ionilor metalici de a forma combinaţii complexe creşte cu creşterea afinităţii lor pentru electroni; iar tendinţa moleculelor neutre sau a ionilor — care posedă cel puţin o pereche de electroni neparticipanţi — de a funcţiona ca liganzi creşte cu afinitatea lor pentru proton, adică cu tăria lor bazică.

Cu alte cuvinte, stabilitatea unei combinaţii complexe, a cărei formare poate fi descrisă printr-un mecanism de tip acid-bază trebuie să fie corelată în primul rînd cu afinitatea pentru electroni a ionului metalic central — pe de o parte — şi cu bazicitatea ligandului, pe de altă parte.

În cele ce urmează vor fi discutate mai îndeaproape aceste corelaţii.

2. ROLUL IONULUI METALIC

Aşa cum s-a menţionat mai sus, tăria şi stabilitatea legăturii metal-ligand, într-o combinaţie complexă, depinde de natura ionului central şi a ligandului şi în primul rînd de electronegativitatea lor. Deşi legătura, între afinitatea pentru electroni a ionului metalic central şi capacitatea lui de a coordina liganzi donori de electroni, este evidentă, consideraţii elementare conduc la concluzia că această proprietate este influenţată de alte

caracteristici ale ionului respectiv — ca sarcină, volum, polarizabilitate etc. — ca şi de unele proprietăţi ale ligandului.

Datorită acestui fapt, corelaţia între afinitatea pentru electroni a ionului central şi bazicitatea ligandului, ca factor determinant al stabilităţii unei combinaţii complexe, deşi foarte evidentă, nu este întotdeauna aşa de simplă cum pare la prima vedere. De aceea — aşa cum se va arăta în cele ce urmează, — este necesar să se ţină seama şi de contribuţia altor factori.

Mulţi cercetători au încercat să aranjeze ionii metalici în funcţie de capacitatea lor de a coordina anumiţi liganzi. Rezultatele cercetărilor efectuate în acest sens au condus la concluzia că, în general, nu poate fi stabilită o singură serie a stabilităţilor care să cuprindă combinaţiile tuturor ionilor metalici cu toţi liganzii. Aceasta se explică în primul rînd prin faptul că, proprietatea ionilor metalici de a coordina liganzi cu atomi donori diferiţi ca N, O şi S variază în funcţie de natura metalului considerat. În al doilea rînd pentru liganzi cu acelaşi atom donor, stabilitatea legăturii metal-ligand poate fi afectată într-o măsură considerabilă de numărul şi natura celorlalţi atomi de care este legat atomul donor.

Limitînd compararea stabilităţii la combinaţiile metalelor bivalente din prima serie tranziţională, Irving şi Williams stabilesc că ordinea $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$ rămîne valabilă independent de natura ligandului coordinat sau de numărul lor. Ei corelează această serie cu reciproca razelor ionice şi cu potenţialele secundare de ionizare ale metalelor respective.

O astfel de corelare este justificată de faptul că pentru ioni de mărime comparabilă, potenţialul al doilea de ionizare poate fi folosit pentru aprecierea tăriei legăturii σ metal-ligand; natura ionului, fiind mai departe importantă în determinarea gradului interacţiilor secundare, cum este, de exemplu, formarea legăturilor multiple.

Martell şi Calvin au indicat relaţia generală între constantele de formare ale chelaţilor metalici şi potenţialele secundare de ionizare cu ajutorul curbelor reprezentînd variaţia acestor constante în funcţie de potenţialele de ionizare pentru chelaţii cu etilendiamina, β, β′, β″-triamino-trietilamina şi salicilaldehida (fig. 31).

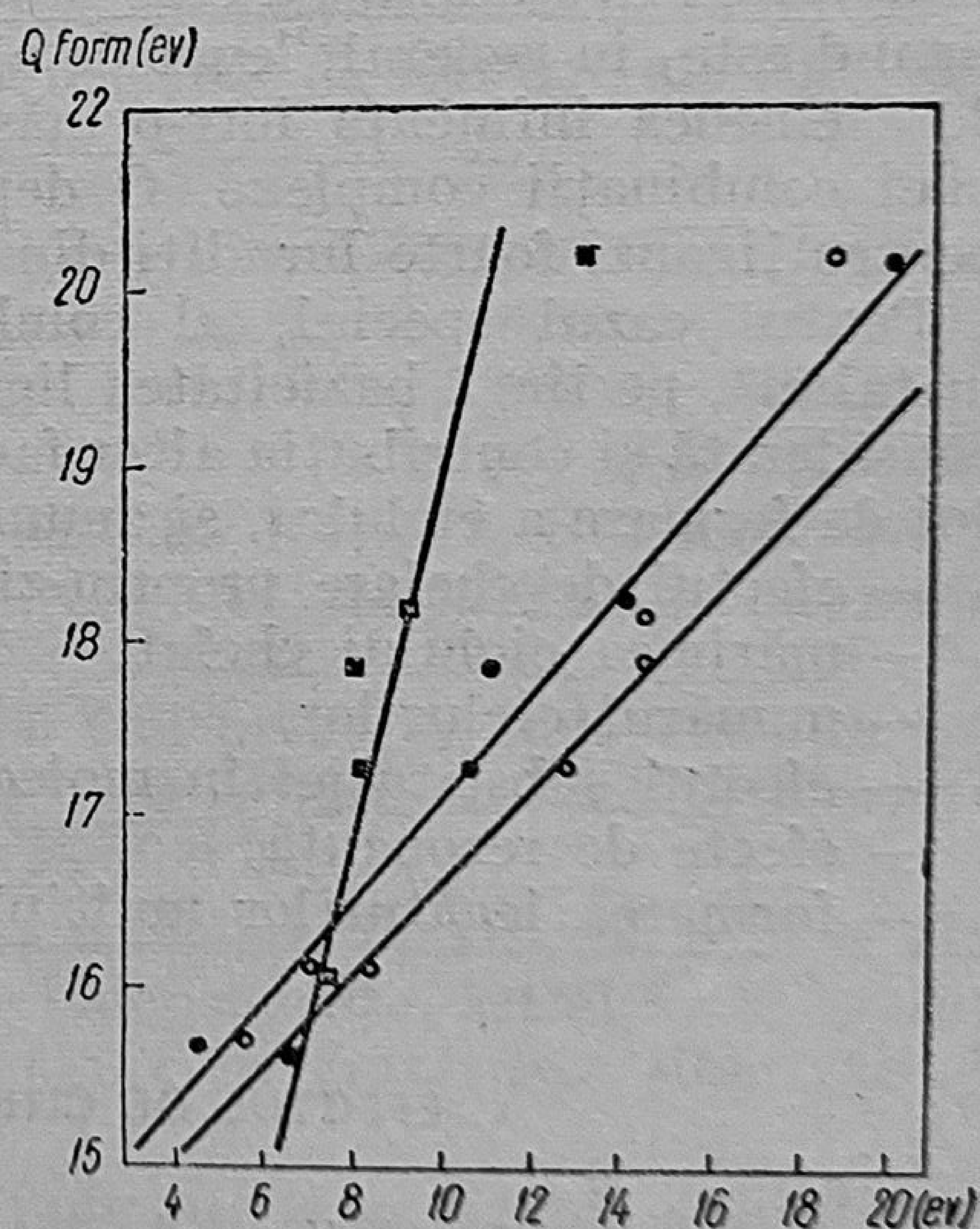


Fig. 31. Relaţia între constantele de formare ale chelaţilor metalici şi potenţialele de ionizare ale metalelor:
● etilendiamina; ○ β, β′, β″ — triaminotrietilamina; ■ salicilaldehida.

3. ROLUL LIGANDULUI

Pe baza mecanismului admis, pentru procesul de coordinare reiese în mod evident, că proprietatea ligandului cu cea mai însemnată contribuție la stabilitatea unei combinații complexe este bazicitatea lui. Datorită acestui fapt se poate prevedea o corelație între tăria bazică a unei serii de liganzi și stabilitatea combinațiilor complexe, pe care aceștia le formează cu un ion metalic dat; altfel spus este de așteptat ca liganzii cu afinitate mare pentru proton — puternic bazici — să arate o comportare asemănătoare și față de ionii metalici.

Multe din datele cantitative existente asupra constantelor de formare ale acestor combinații indică o dependență liniară a stabilității combinațiilor unui ion metalic dat de tăria bazică (pKa) a unei serii de liganzi înrudiți.

Pentru liganzii care conțin mai multe centre bazice diferite, corelațiile respective se referă de obicei la valoarea pKa, a grupării celei mai bazice, de exemplu $-COO^-$ în amino acizi, $-O^-$, în 8-hidroxichinolină, deși unii autori folosesc, pentru ultimul caz, de exemplu, suma $pK_{OH}+pK_{NH}$.

Studiile efectuate în acest sens asupra unui număr mare de sisteme au condus la concluzia că dependența stabilității combinațiilor complexe de bazicitatea ligandului nu este în mod riguros liniară. Atomul donor al unui ligand este, în general, legat de alți atomi. Natura și numărul acestora pot de asemenea influența într-o măsură mai mare sau mai mică stabilitatea unei combinații complexe. O dependență liniară s-a putut stabili numai pentru liganzi foarte înrudiți din punct de vedere structural.

Pentru cazul special, al combinațiilor complexe de tipul „chelaților metalici“, pe lîngă bazicitatea ligandului, în aprecierea stabilității, trebuie considerată și contribuția altor factori care apar drept consecințe ale efectului de formare a ciclului, și anume:

— efectul de chelare propriu-zis,
— mărimea ciclului chelat,
— numărul ciclurilor,
— efectul substituției în molecula ligandului,
— efecte de rezonanță,
— formarea legăturilor multiple.

a. EFECTUL DE CHELARE

Unii liganzi sînt coordinați la ionul metalic central prin mai mult decît un atom donor într-un astfel de mod, încît formează un heterociclu. Un asemenea ciclu a căpătat numele special de ciclu chelat, iar molecula sau ionul care generează acest ciclu, de agent de chelare.

O serie de observații calitative referitoare la posibilitatea de obținere a combinațiilor complexe și la stabilitatea lor relativă ca și numeroasele date cantitative disponibile în momentul de față conduc la concluzia că liganzii

care funcționează ca agenți de chelare formează combinații de stabilitate mai mare decît liganzii monodentați, care conțin aceleași grupe funcționale.

Perechi de combinații potrivite pentru compararea din acest punct de vedere sînt, de exemplu, acelea care conțin ca liganzi NH_3 sau CH_3NH_2 și etilendiamina, formiat și oxalat, acetat și succinat.

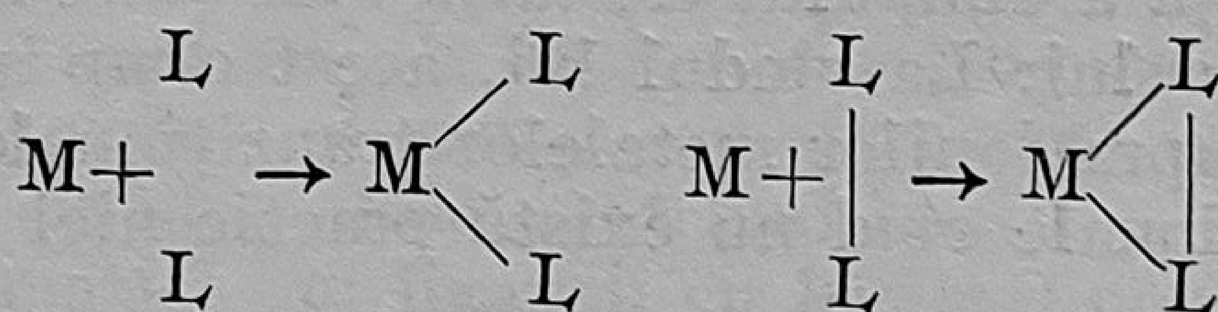
Astfel, de exemplu, s-a constatat de multe ori formarea combinațiilor complexe cu etilendiamina, în condiții în care formarea combinațiilor analoge cu amoniac sau o amină primară este neglijabilă. Sinteza combinației $[Co\,en_3]^{3+}$, prin tratarea $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ cu un exces de etilendiamină procură o astfel de dovadă.

În același mod se explică stabilitatea neobișnuită a combinațiilor complexe pe care le formează anionul acidului etilendiamintetraacetic (E D T A) — ligand cu capacitate coordinativă maximă șase — cu o varietate mare de ioni metalici, printre care și ionii metalelor alcalino-pămîntoase, ale căror combinații complexe cu liganzi monodentați sînt foarte nestabile.

Creșterea observată în stabilitatea combinațiilor complexe ca urmare a formării ciclului este cunoscută, în general, sub denumirea de „efect de chelare".

În funcție de factorii care ar putea avea o contribuție din acest punct de vedere, s-au adus o serie de argumente, pe baza cărora s-a încercat să se explice originea acestui efect.

Orgel atribuie stabilitatea suplimentară a chelaților metalici unui efect de entropie. Considerînd mai îndeaproape reacțiile de formare ale combinațiilor de forma generală ML_2 și $M(LL)$:



se constată că înainte ca prima reacție să aibă loc, cele trei molecule se deplasează independent, iar după reacție, ele sînt obligate să se deplaseze împreună.

În felul acesta, mișcarea de translație a trei molecule independente este înlocuită cu aceea a unei singure molecule, ceea ce înseamnă că prin reacție s-a pierdut entropia de translație a doi liganzi.

În reacția, care conduce la formarea unui chelat, înainte de reacție sînt posibile numai două mișcări de translație independente, astfel încît în acest caz se pierde prin reacție numai entropia corespunzătoare libertății de translație a unei singure molecule.

După cum arată Orgel, aceasta este o explicație considerabil simplificată, deoarece ea nu ține seama de alte grade de libertate importante, în afară de cele de translație.

Datele termodinamice referitoare la formarea chelaților unei serii de ioni metalici arată că mărimea efectului de chelare depinde de natura ionului metalic și mai ales că în unele cazuri efectul de chelare este nu numai un efect de entropie, ci parțial și un efect de entalpie. Rezultatele obținute

de Bjerrum și Nielsen [1] arată că efectul de chelare este mai mare pentru ionii metalelor tranziționale decît pentru ionii metalelor netranziționale. Pe de altă parte, rezultatele obținute de Spike și Parry [2] arată că pentru combinațiile complexe ale metalelor netranziționale ca zinc și cadmiu, variația entalpiei de formare este neglijabilă, ceea ce înseamnă că pentru aceste sisteme, efectul de chelare este în esență un efect de entropie. Pentru combinațiile complexe ale metalelor tranziționale însă, cum este, de exemplu, cupru bivalent, acesta este în parte un efect de entalpie, după cum se poate vedea din datele indicate în tabela de mai jos.

Tabela 16

Diferențe în proprietățile termodinamice ale unor combinații complexe chelate și nechelate
(la 25°C)

Combinația	$\Delta(\Delta F^{\circ})$, kcal	$\Delta(\Delta H^{\circ})$, kcal	$\Delta(T\Delta S^{\circ})$, kcal
$Cd(en)^{2+}$-$Cd(NH_3)_2^{2+}$	1.20	−0.1	−1.3
$Zn(en)^{2+}$-$Zn(NH_3)_2^{2+}$	1.55	−0.1	−1.6
$Cu(en)^{2+}$-$Cu(NH_3)_2^{2+}$	4.30	2.6	−1.7

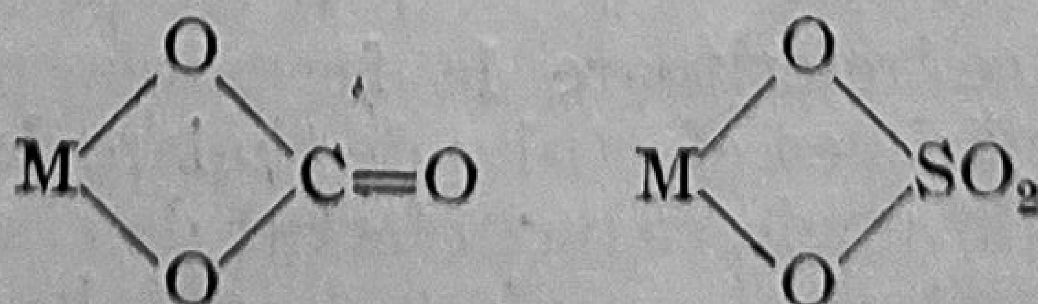
Din datele indicate se observă în primul rînd că în aceste sisteme analoge, contribuția entropiei este aproximativ constantă; în al doilea rînd că în sistemul reprezentat de combinațiile de cupru, efectul de chelare este și un efect de entalpie.

Acest efect de entalpie, care însoțește în unele cazuri procesul de chelare, apare ca o consecință a cîmpului cristalin mai mare al etilendiaminei față de acela a amoniacului. La rîndul lui, acest cîmp are un efect de stabilizare mai mare asupra ionilor metalelor tranziționale decît asupra ionilor metalelor netranziționale cînd nu există practic nici o stabilizare datorită cîmpului liganzilor.

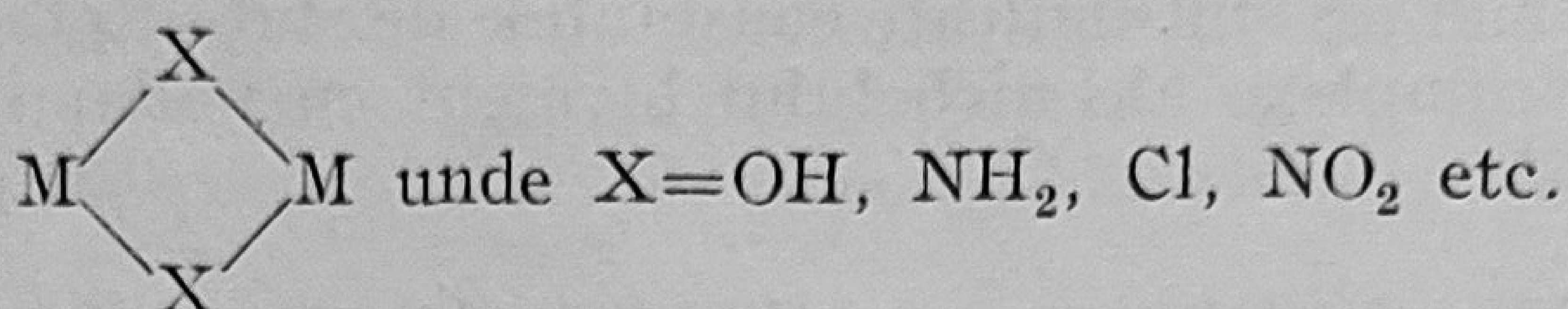
B. MĂRIMEA CICLULUI

Datele experimentale existente au arătat că, stabilitatea combinațiilor complexe conținînd ca liganzi agenți de chelare depinde de numărul atomilor din ciclu.

Cele mai frecvente și mai stabile cicluri care apar în combinațiile de tip chelat, sînt acelea care conțin cinci și șase membri. Cu toate acestea, deși relativ mai rare și mai puțin stabile, există și combinații chelate în care se realizează un ciclu de patru sau de un număr de membri mai mare decît șase. Astfel, de exemplu, combinațiile conținînd oxianioni bidentați reprezintă exemple de cicluri chelate de patru membri:



Cicluri asemănătoare se realizează de asemenea în combinațiile binucleare cu două punți, de exemplu:



Cele mai multe date referitoare la efectul mărimii ciclului asupra stabilității combinațiilor complexe sînt calitative, fiind bazate, în general, pe date experimentale preparative.

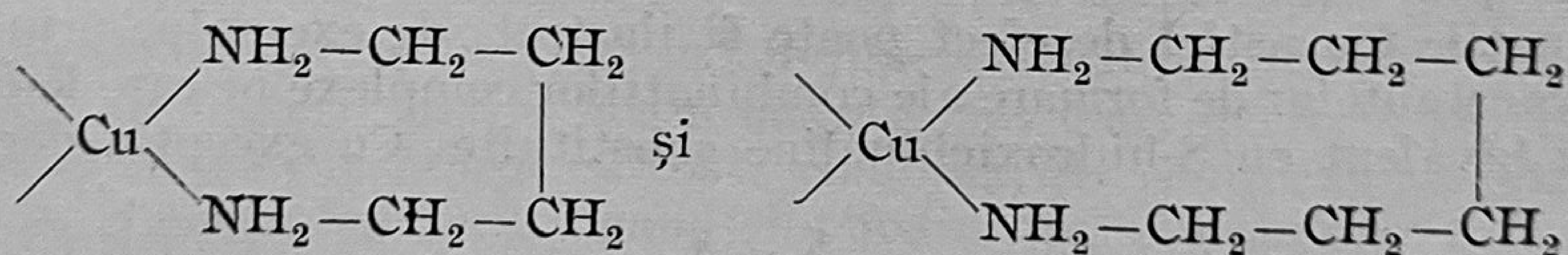
Pe baza acestor date s-a ajuns la concluzia că dintre liganzii care nu conțin duble legături, cei care formează cicluri de cinci membri, dau combinații mult mai stabile decît analogii lor care formează cicluri de șase membri. Liganzii care conțin duble legături ca acetilacetona formează combinații foarte stabile cu cicluri de șase membri.

O comparare între stabilitățile combinațiilor de tipurile menționate mai sus, în scopul de a aprecia efectul mărimii ciclului — este valabilă numai atunci cînd ceilalți factori nu variază, adică atunci cînd se compară cicluri chelate înrudite, a căror diferență principală este mărimea lor.

În unele cazuri, constatările făcute pe baza observațiilor calitative au fost confirmate prin măsurători de constante de stabilitate. Astfel, de exemplu, combinațiile conținînd etilendiamină și 1, 2-propandiamina sînt mult mai stabile decît cele conținînd 1, 3-propandiamina; combinațiile cu glicina și α-alanina sînt mult mai stabile decît cele cu β-alanina, iar oxalato-combinațiile sînt mult mai stabile decît malonato-combinațiile corespunzătoare. În toate aceste cazuri, liganzii care formează combinații cu cicluri de șase membri, mai puțin stabile, sînt mai bazici.

Pentru liganzii aromatici sau liganzii cu legături conjugate, ciclul chelat de șase membri este adesea mult mai stabil decît cel de cinci membri.

Au fost obținute de asemenea combinații cu cicluri conținînd mai mult de șase membri. Dintre acestea pot fi menționate combinațiile:



obținute de Pfeiffer în care se realizează cicluri de șapte, respectiv de nouă membri.

c. NUMĂRUL CICLURILOR

S-a constatat că stabilitatea combinațiilor complexe, conținînd liganzi polidentați înrudiți, crește cu numărul ciclurilor formate. Acest efect poate fi ilustrat prin compararea constantelor de stabilitate ale combinațiilor pe care le formează un element dat cu o serie de liganzi strîns

înrudiți, dar cu număr diferit de atomi donori, ceea ce conduce la un număr diferit de cicluri chelate.

În tabela de mai jos sînt indicate constantele de stabilitate pentru o serie de combinații complexe ale nichelului bivalent cu poliamine înrudite.

Tabela 17

Efectul de chelare asupra stabilității combinațiilor complexe

Combinația	Nr. atomi donori	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	1	$5 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$
$[Ni\ en_3]^{2+}$	2	$5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{18}$			
$[Ni\ dien_2]^{2+}$	3	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{18}$				
$[Ni\ trien(H_2O)_2]^{2+}$	4	$2 \cdot 10^{14}$					

(Pentru a putea aprecia efectul numărului de cicluri asupra stabilității acestor combinații trebuie comparate valorile constantelor de formare corespunzătoare aceluiași număr de atomi donori, de exemplu, K_1 pentru $[Ni\ en_3]^{2+}$ cu K_2 pentru $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, K_1 pentru $[Ni(dien)_2]^{2+}$ cu K_3 pentru $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ etc.)

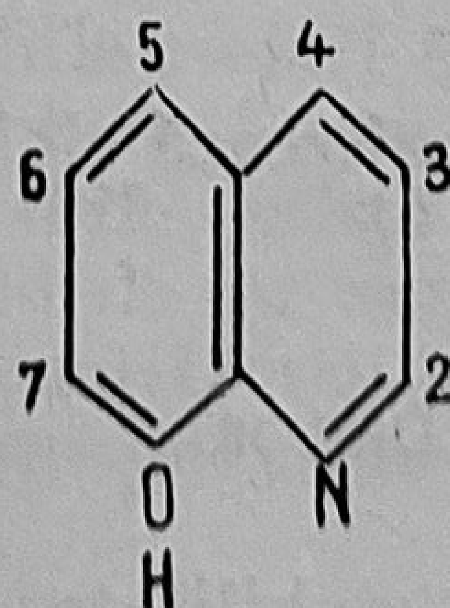
d. EFECTUL SUBSTITUȚIEI ÎN MOLECULA LIGANDULUI

Substituția în molecula unui ligand poate să altereze în mod considerabil capacitatea lui de coordinare.

Aceasta poate fi o consecință a efectului pe care substituția îl are asupra tăriei bazice a ligandului sau a efectelor sterice induse de substituenți.

Primul aspect al acestei influențe poate fi ilustrat prin efectul pe care substituția într-un ciclu aromatic îl are asupra capacității σ—donoare a atomului donor respectiv. Efectele inductive exercitate de substituenți pot modifica densitatea de electroni la atomul donor, adică bazicitatea acestuia.

În ceea ce privește cel de-al doilea efect al substituției există suficiente date asupra unei împiedicări sterice care se observă la formarea acestor combinații. Un astfel de efect poate fi ilustrat, de exemplu, prin compararea constantelor de formare ale combinațiilor complexe pe care le formează cuprul bivalent cu 8-hidroxichinoline substituite. Cu excepția derivatului



pentru care substituția are loc în poziția 2 — foarte apropiată de atomul donor — stabilitatea combinațiilor variază cu tăria bazică a ligandului în modul așteptat. Combinațiile formate cu derivatul 2 — substituit sînt cele

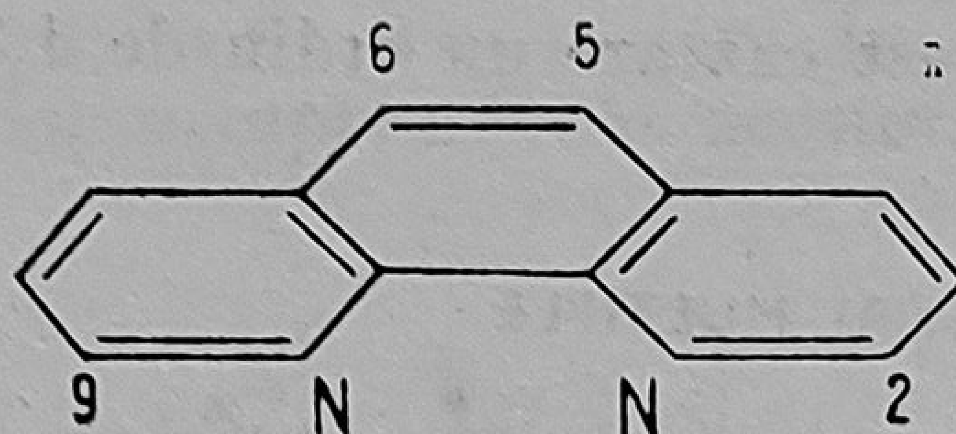
mai puțin stabile. Aceasta înseamnă că introducerea unei grupări, mai mult sau mai puțin voluminoase în molecula ligandului, în apropierea atomului donor, induce efecte sterice puternice, care în cazurile extreme pot să împiedice chiar formarea combinației respective. Este ușor de înțeles că astfel de efecte sterice conduc, în general, la slăbirea legăturii metal-ligand.

Reiese că efectele sterice pot conduce la stabilități mai mici decît cele prevăzute, ținînd seama de bazicitatea ligandului.

Efecte asemănătoare sînt semnalate de Irving și Mellor [3] care întreprind un studiu sistematic asupra stabilității combinațiilor formate de metalele tranziționale cu 1,10-fenantrolina.

Introducerea uneia și apoi a celei de-a doua grupe metil în poziții adiacente la atomii donori ai 1,10-fenantrolinei (pK 4,98) conduce la creșterea tăriei bazice a ligandului (pK 5,43, respectiv 5,85).

Pe baza acestei constatări, s-ar putea prevedea, — dacă nu intervin alți factori — o creștere asemănătoare în stabilitatea combinațiilor complexe. Studiile efectuate de acești cercetători au arătat că stabilitatea combinațiilor formate de 2-metil-1,10-fenantrolină, cu o serie de ioni bivalenți, este mai mică decît aceea a combinațiilor corespunzătoare, conținînd ligandul



nesubstituit. Cu alte cuvinte, creșterea în stabilitate prevăzută ca urmare a creșterii în bazicitate a ligandului este compensată și depășită prin descreșterea determinată de efectele sterice induse de substituție.

Creșterea în bazicitate realizată în 2,9-dimetil-fenantrolina este compensată și depășită de factorii sterici într-o măsură mai mare decît în primul caz. Acest lucru reiese din faptul că toate combinațiile complexe ale metalelor tranziționale conținînd acest ligand sînt foarte puțin stabile.

Pe de altă parte, combinațiile în care ligandul este 5-metil-1,10-fenantrolina (pK 5,23) o bază mai puternică deci decît fenantrolina nesubstituită, sînt mai stabile decît acelea formate cu baza inițială.

Comportarea observată se explică prin faptul că în această poziție substituția nu induce efecte sterice care să afecteze capacitatea de coordinare a ligandului.

Există numeroase alte exemple de deviații importante de la corelația liniară între stabilitatea combinațiilor complexe și bazicitatea ligandului, deviații care cresc cu mărimea substituentului și care au fost atribuite împiedicării sterice.

e. EFECTE DE REZONANȚĂ

Un exemplu de contribuție a efectelor de rezonanță la stabilitatea combinațiilor complexe îl oferă combinațiile cuprului bivalent cu acetilacetona, salicilaldehida și hidroxi-naftaldehida. În această serie de combinații s-a stabilit următoarea ordine a stabilității:

acac $>$ 2-hidroxi-1-naftaldehidă $>$ salicilaldehida $>$ 2-hidroxi-3-naftaldehidă.

Variația observată în stabilitatea acestor combinații poate fi interpretată pe baza diferențelor structurale între cei patru liganzi.

În acetilacetonat cele două duble legături aparțin în întregime ciclului chelat, astfel încît în acest caz se poate atribui legăturii un ordin egal cu doi.

Din cauza structurilor de rezonanță ale ciclului benzenic, în combinația conținînd ca ligand salicilaldehida, numai una din dublele legături ale acestuia aparțin în întregime ciclului chelat, în timp ce a doua legătură aparține acestui ciclu numai 1/2 din timp. În aceste condiții, ordinul legăturii este de 1,5. În același mod se poate arăta că în combinația conținînd 2-hidroxi-1-naftaldehidă, cea de-a doua dublă legătură aparține ciclului chelat 2/3 din timp, ceea ce determină un ordin de legătură de 1,67, iar în cazul ligandului 2-hidroxi-3-naftaldehidă o treime din timp, astfel încît legătura realizată în acest caz are un ordin de 1,33.

f. LEGĂTURI MULTIPLE

Pe lîngă factorii menționați mai sus, a căror influență asupra stabilității combinațiilor complexe se reduce la modificări în tăria legăturii σ, un alt factor care poate contribui într-o măsură importantă la stabilitatea acestor combinații și care poate acționa în același mod în combinațiile chelate ca și în combinațiile nechelate, este formarea legăturilor multiple sau a legăturilor π.

Din punct de vedere al posibilității de formare a legăturilor π, liganzii pot fi împărțiți în trei categorii, și anume:

1) liganzi care primesc electroni de la ionul metalic central,
2) liganzi care cedează electroni ionului metalic,
3) liganzi care nu formează legături π.

O legătură π în care ionul metalic central este donor, iar ligandul este acceptor de electroni — așa-numita legătură π dativă — se formează în sistemele în care ligandul posedă orbitale vacante sau orbitale care pot deveni vacante, pentru a primi electronii π de la ionul metalic.

Printre liganzii din această categorie pot fi menționați PR_3, J^-, CN^-, NO_2^-.

O interacție de acest gen stabilizează orbitalele d ale metalului, care cedează electroni, conducînd astfel la creșterea separării Δ între nivelele t_{2g} și e_g.

Acest efect apare de asemenea ca o consecință a faptului că îndepărtarea electronilor de la ionul metalic central, este echivalentă cu creșterea sarcinii lui pozitive.

Al doilea tip de legătură π se formează, în general, în sistemele în care liganzii au electroni π disponibili, care pot fi furnizați în orbitalele vacante ale ionului metalic central. Printre liganzii de acest tip pot fi menționați: O^{2-}, OH^-, NH_2^-, Cl^-, F^-.

Legături cu astfel de liganzi formează, în general, ionii primelor elemente tranziționale ca, de exemplu: Ti(IV), V(V) etc.

Formarea unei legături π de acest tip are ca efect în primul rînd, scăderea sarcinii ionului metalic central, care la rîndul ei, determină o descreștere în mărimea energiei de separare Δ. O contribuție importantă la scăderea valorii lui Δ rezultă de asemenea din faptul că în acest caz orbitalele t_{2g} sînt antiliante și deci cresc în energie prin interacție.

Unii liganzi posedă atît proprietăți π donoare cît și acceptoare, adică au și orbitale π ocupate și vacante. Dintre aceștia pot fi amintiți ionul CN^- care are orbitale moleculare π atît ocupate cît și vacante, ionul Cl^-, care are orbitalele $3p\pi$ ocupate și orbitalele $3d\pi$ vacante. Predominarea, la acești liganzi, a proprietăților donoare sau acceptoare este determinată în mare măsură de valența ionului metalic central. În general, un ion metalic central, într-o stare de valență înaltă, determină manifestarea proprietăților donoare ale liganzilor, în timp ce o stare de valență joasă determină manifestarea proprietăților acceptoare ale acestora.

4. ACIZI ȘI BAZE TARI ȘI SLABE

Problema stabilității combinațiilor complexe poate fi tratată într-un mod mai cuprinzător și poate căpăta un caracter mai general, dacă se consideră influența atomului donor și a atomului acceptor asupra acestei proprietăți nu în mod independent, ci în corelația donor-acceptor.

Aceasta înseamnă că pe lîngă factorii a căror contribuție a fost discutată mai sus, în aprecierea stabilității acestor combinații, trebuie să se țină seama de afinitățile relative ale atomilor donori pentru ionii acceptori, afinități care determină ceea ce poate fi numit compatibilitatea atomilor donori și acceptori.

Cunoașterea preferințelor de coordinare ale ionului metalic central pentru anumiți atomi donori și invers, ar putea deveni un instrument deosebit de folositor în explicarea sau prevederea stabilității combinațiilor complexe ca și în aprecierea altor proprietăți ale acestor combinații.

Înainte de a dezvolta această problemă deosebit de importantă, care în momentul de față a căpătat o atenție considerabilă, este indicat să se arate care sînt, în general, atomii donori și care sînt particularitățile lor cele mai importante din punctul de vedere considerat.

Atomii care singuri, sau în combinație cu alți atomi pot fi legați direct la ionul metalic central într-o combinație complexă, sînt cuprinși în tabela de mai jos:

			H
C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	J

În comportarea acestor elemente ca atomi donori, pot fi observate o serie de diferențe cu consecințe importante asupra stabilității combinațiilor respective. Aceste diferențe se referă, în general, la capacitatea lor π acceptoare respectiv, donoare.

Examinînd din acest punct de vedere atomii donori indicați mai sus, se poate spune că proprietatea σ donoare a unui atom, poate avea uneori un anumit caracter π, în special în sistemele în care ionul metalic central are puțini electroni d.

Din punctul de vedere al proprietăților lor π acceptoare, atomii donori se diferențiază într-o măsură mai mare. Astfel, de exemplu, în liganzi ca NH_3, H_2O, ai căror atomi donori aparțin primului șir indicat mai sus, nu există orbitale vacante, în care să fie acceptați electroni π de la ionul metalic. În alte sisteme însă ca ionii CN^-, acetilacetonat, orbitale p sînt sau pot fi făcute vacante, funcționînd astfel ca acceptori în legături $d_\pi - p_\pi$.

Spre deosebire de aceștia, atomii donori mai grei au orbitale d vacante, care pot accepta electroni d ai ionului metalic, formînd legături de tipul $d_\pi - d_\pi$.

Preferința ionilor metalici ca Pt (II), Ag (I), Hg (II) etc. pentru atomi donori mai grei se explică prin posibilitatea formării unor astfel de legături.

Preocupări în direcția clasificării ionilor metalici, după preferințele lor de coordinare cu anumiți liganzi au existat încă cu mult înainte, unele din aceste încercări au fost chiar menționate.

O contribuție importantă la rezolvarea acestei probleme este concretizată în clasificarea de către Chatt și colaboratori [4] a ionilor și elementelor după afinitățile lor relative pentru liganzi.

Din datele experimentale existente, autorii menționați mai sus desprind două regularități foarte importante, referitoare la afinitățile relative de coordinare ale atomilor donori și acceptori, și anume: 1) o diferență foarte mare între capacitatea de coordinare a primului și celui de-al doilea element din fiecare grupă de atomi donori, de exemplu, între azot și fosfor, oxigen și sulf, fluor și clor; 2) existența a două clase de acceptori: (a) aceia care formează combinațiile complexe cele mai stabile cu primul atom donor din fiecare grupă, adică cu azot, oxigen și fluor și (b) aceia care formează combinațiile cele mai stabile cu cel de-al doilea atom donor din fiecare grupă, sau cu un atom donor următor.

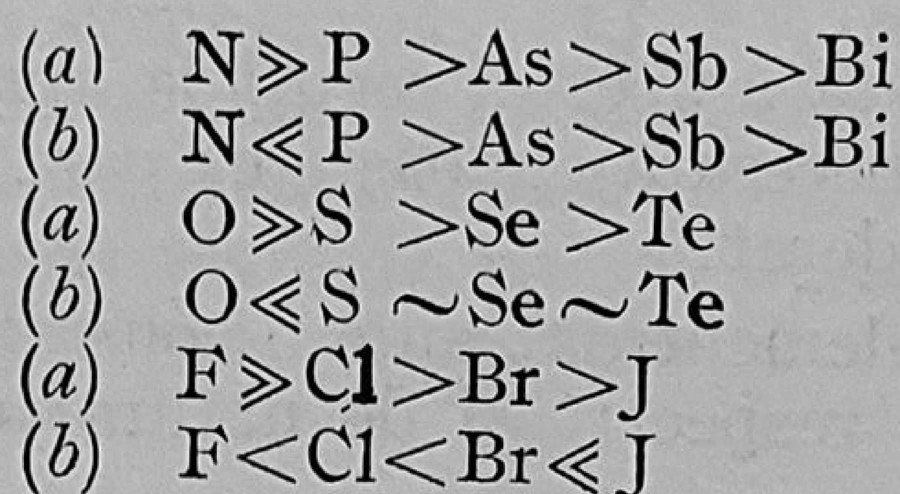
Majoritatea metalelor în stările lor de valență obișnuite aparțin clasei (a). Afinitățile atomilor donori pentru acceptorii de clasă (a) variază aproximativ paralel cu bazicitățile lor, afară de cazurile în care intervin factori

sterici sau de altă natură. Acceptorii de clasă (*b*) mai puțin numeroși sînt reprezentați, de un număr de elemente vecine în sistemul periodic, dintre care Cu (I), Rh (I) Pd (II) Ag (I) Pt (II) Hg (II) manifestă cel mai pronunțat caracter de clasă (b).

Pentru mulți acceptori, caracterul de clasă (*a*) sau (*b*) este așa de bine conturat, încît aceștia pot fi clasificați, pe baza observațiilor pur calitative referitoare la stabilitatea combinațiilor lor complexe.

Pentru elementele care se găsesc la limita între cele două clase însă, situația este ceva mai complicată, datorită în primul rînd faptului că această regiune de limită, care se întinde în jurul acceptorilor de caracter (*b*) pronunțat este destul de întinsă, iar pe de altă parte datorită faptului că diferitele stări de oxidare ale acestor elemente au caractere diferite. Din această cauză, stabilirea caracterului unui acceptor situat în această regiune, față de o grupă dată de atomi donori, necesită determinări cantitative exacte.

Apreciind — pe baza criteriului indicat — afinitățile relative de coordinare, ale atomilor donori din fiecare grupă, Chatt și colaboratorii ajung la următoarele serii pentru stabilitatea combinațiilor complexe cu acceptori din cele două clase:


(*a*) $N \gg P > As > Sb > Bi$
(*b*) $N \ll P > As > Sb > Bi$
(*a*) $O \gg S > Se > Te$
(*b*) $O \ll S \sim Se \sim Te$
(*a*) $F \gg Cl > Br > J$
(*b*) $F < Cl < Br \ll J$

Folosind criteriul stabilit de Chatt și colaboratorii — anume compararea stabilității combinațiilor cu atomi donori fluor și iod, oxigen și sulf, azot și fosfor, — ori de cîte ori aceasta a fost posibil, Pearson [5] clasifică alți acizi Lewis de diferite tipuri în clasele (*a*) și (*b*).

Pentru cazurile în care nu a fost posibilă o clasificare pe această cale, au fost folosite alte criterii. Unul din acestea se referă la faptul că acizii de clasă (*a*) coordinează de preferință baze, care leagă puternic protonul, adică baze în sensul obișnuit, în timp ce acizii care aparțin clasei (*b*) se combină de preferință cu o varietate de baze, care de cele mai multe ori au o bazicitate neglijabilă, ca CO, olefine, hidrocarburi aromatice.

Fără să aibă un caracter absolut — datorită existenței cazurilor intermediare — împărțirea bazelor în „tari" și „slabe" este evidentă și pare să fie foarte folositoare în discutarea problemei compatibilității între atomii donori și acceptori.

Pentru a caracteriza mai bine comportarea acizilor de clasă (*a*) și (*b*) pe de o parte și pentru a fundamenta preferința acceptorilor de clasă (*a*) pentru baze tari și a celor de clasă (*b*) pentru baze slabe, pe de altă parte, este necesar să se considere mai îndeaproape particularitățile bazelor tari și slabe și ale acizilor de clasă (*a*) și (*b*). Bazele slabe se caracterizează, în general, printr-un atom donor, de electronegativitate scăzută, ușor polarizabil, care posedă orbitale vacante de energie joasă. O bază tare este defi-

nită ca baza al cărei atom donor este puțin polarizabil, puternic electronegativ și care posedă orbitale vacante de energie înaltă, deci greu accesibile.

Dacă se examinează proprietățile specifice ale acizilor se constată că ionii care manifestă comportare de clasă (*a*) se caracterizează prin volum mic, stare de oxidare înaltă și absența electronilor exteriori ușor de excitat la stări mai înalte. Ionii cu caracter de clasă (*b*) se caracterizează prin sarcină pozitivă joasă sau zero, volum mare și un număr mai mare de electroni exteriori ușor de excitat. Pentru metale, acești electroni exteriori sînt electronii *d*.

Deoarece proprietățile care promovează comportarea de clasă (*a*) sînt acelea care conduc la o polarizabilitate joasă, iar cele care determină comportarea de clasă (*b*) conduc la polarizabilitate înaltă, acizii de clasă (*a*) pot fi numiți ei înșăși „tari" iar acizii de clasă (*b*) „slabi". Pe baza acestor considerente, Pearson propune următoarea generalizare simplă și foarte folositoare: „acizii tari se leagă de preferință la baze tari, iar acizii slabi preferă bazele slabe." Această regulă trebuie luată în sensul în care ea a fost formulată, adică din aceasta nu înseamnă că acizii slabi nu coordinează niciodată baze tari sau că acizii tari nu formează combinații stabile cu unele baze slabe.

Pentru aplicarea eficientă a acestei reguli la aprecierea stabilității combinațiilor complexe este necesară cunoașterea caracterului, de clasă (*a*) sau (*b*), al elementului considerat.

În general, clasa unui element dat nu e o constantă, ci depinde de starea de oxidare a elementului respectiv și de natura celorlalte grupări coordinate la acesta.

În ceea ce privește contribuția stării de oxidare, o primă regulă care se desprinde din datele experimentale existente, este aceea după care caracterul de clasă (*a*) crește cu creșterea stării de oxidare, iar caracterul de clasă (*b*) scade în același sens.

Aceasta înseamnă că fiecare stare de oxidare a unui element trebuie să fie privită ca un acceptor diferit. Considerarea acestei variații prezintă o importanță deosebită în aprecierea comportării elementelor care manifestă o multiplicitate mai mare sau mai mică de stări de valență, cu atît mai mult cu cît aceasta este o proprietate comună multor elemente.

Pornind de la ideea că un caracter de clasă (*a*) sau (*b*) pare să depindă de disponibilitatea electronilor *d* ai metalului pentru legătura π dativă, Chatt și colaboratorii încearcă să explice în acest sens, comportarea elementelor în diversele lor stări de valență. Astfel, de exemplu, se constată că pentru elementele situate la dreapta grupei cuprului stările de valență mai înalte au un caracter de clasă (*b*) mai pronunțat, decît stările de valență mai joasă ale aceluiași element. Această comportare se poate atribui faptului că îndepărtarea electronilor exteriori determină o scădere în protejarea nivelului *d*, ai cărui electroni devin astfel mai ușor disponibili pentru legătura π — dativă. Exemple pentru o astfel de comportare se întîlnesc la taliu al cărui ion trivalent se comportă ca un acid mai slab decît ionul monovalent, deși are o sarcină pozitivă mai mare. De ase-

menea staniul tetravalent și arsenul pentavalent par să arate o comportare de clasă (*b*) mai accentuată decît staniul bivalent, respectiv arsenul trivalent.

Pe baza aceleiași teorii a legăturii π se poate explica faptul că în stări de valență mai înalte elementele tranziționale manifestă în general, caracter de clasă (*a*), în timp ce în stările de valență joase, caracter de clasă (*b*). Cu cît starea de oxidare a elementului este mai joasă, cu atît electronii *d* sînt mai ușor disponibili pentru legătura π.

Astfel, de exemplu, fierul (III) formează fluoruri complexe foarte stabile și aparține prin urmare clasei (*a*), în timp ce fierul (0) aparține clasei (*b*); cuprul monovalent este un acceptor tipic de clasă (*b*) în timp ce cuprul bivalent arată comportare de limită între cele două clase.

Metalele tranziționale în starea de valență zero par să aparțină clasei (*b*).

În unele cazuri, ioni ai metalelor tranziționale în stări de oxidare înaltă, de exemplu, platina (IV) se comportă ca acizi slabi.

Această comportare poate fi explicată pe baza sarcinii reale a ionului metalic într-o combinație complexă dată și nu a sarcinii lui formale.

Astfel, de exemplu, în combinația $[PtJ_6]^{2-}$, ionul metalic central are o sarcină aproape zero, deși sarcina lui formală este patru. Datorită faptului că în această combinație, toți liganzii sînt slabi, legătura covalentă metal-ligand determină un transfer mare de sarcină de la liganzi la ionul metalic care neutralizează în mare măsură sarcina acestuia, determinînd astfel comportarea lui ca acid slab.

Un alt exemplu este acela al combinațiilor complexe de molibden. În timp ce în combinația $[Mo(NCS)_6]^{3-}$, molibdenul trivalent se comportă ca un acid tare, în combinația $[Mo(SCN)_6]^{-}$, molibdenul pentavalent se comportă ca un acid slab.

Tabela 18

Clasificarea acizilor Lewis

Clasa (a) Acizi tari	*Clasa (b) Acizi slabi*
H^+, Li^+, Na^+, K^+	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+, Cs^+
Be^{2+}, Mg^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+} Mn^{2+}	Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, CH_3Hg^+
Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+} In^{3+} La^{3+}	Tl^{3+}, Au^{3+}, Te^{4+}, Pt^{4+}
Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, Ce^{3+}	$Tl(CH_3)_3$, BH_3, $Co(CN)_5^{2-}$
Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Pu^{4+}	RS^+, RSe^+, RTe^+
Ce^{4+}, Ge^{4+}, VO^{2+}	J^+, Br^+, HO^+, RO^+
UO_2^{2+}, $(CH_3)_2Sn^{2+}$	J_2, Br_2, JCN, etc.
Me_2Be, BF_3, BCl_3, $B(OR)_3$	Trinitrobenzen etc.
$Al(CH_3)_3$, $Ga(CH_3)_3$ $In(CH_3)_3$, AlH_3	Cloranil, chinone etc.
RPO_2^+, $ROPO_2^+$	Tetracianoetilena
ROS_2^+, $ROSO_2^+$, SO_3	O, Cl, Br, J, N.
J^{7+}, J^{5+}, Cl^{7+}, Cr^{6+}, Se_6^+	M^0 (atomi metalici)
RCO^+, CO_2, NC^+	

Următorii acizi ocupă o poziție intermediară între clasele (a) și (b) Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, $B(CH_3)_3$, SO_2, NO^+, Ru^{2+}, Os^{2+}, R_3C^+.

În tabela 19 sînt indicate o serie de baze în ordinea creșterii caracterului lor slab. Drept parametru pentru acest caracter este folosită constanta de viteză a reacției cu trans—$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2)]$.

Tabela 19

Clasificarea bazelor

Baza	log·*K*
H_2O	0
OH^-, OCH_3^-, F^-	<1
Cl^-	1,65
NH_3	1,67
C_5H_5N	1,74
NO_2^-	1,83
N_3^-	2,19
NH_2—OH	2,46
H_2N—NH_2	2,47
C_6H_5—SH	2,75
Br^-	2,79
J^-	4,03
SCN^-	4,26
SO_3^{2-}	4,40
$(C_6H_5)_3Sb$	5,26
$(C_6H_5)_3As$	5,36
$SeCN^-$	5,71
$C_6H_5S^-$	5,78
$S=C(NH_2)_2$	5,78
$S_2O_3^{2-}$	5,95
$(C_6H_5)_3P$	7,51

Jorgensen [6] s-a ocupat îndeaproape de problema variației caracterului unui acid, în funcție de starea lui de oxidare. El consideră că acizii de clasă (*b*) pot fi împărțiți în cel puțin trei categorii, și anume: familia elementelor s^2 cuprinde elemente în stări de oxidare joase și elemente în stări de oxidare înalte. Ionii metalici Sn(II), Sb(III), Te(IV), Tl(I), Pb(II), Bi(III), care au doi electroni 5*s* și 6*s* manifestă comportare de clasă (*b*) numai față de halogenii grei și liganzi conținînd *S*, dar nu față de NH_3, amine și ionul CN^-. Această comportare pare să fie datorită faptului că orbitala *s* ocupată ar deveni puternic σ antiliantă, față de ultimul tip de liganzi.

A doua grupă de acizi (*b*) cuprinde sistemele d^8 spin-jos, Pd(II), Pt(II), Au(III) și sistemele d^{10} în stări de oxidare joase Cu(I), Ag(I), Au(I) și Hg(II). Aceste elemente formează cele mai stabile combinații

complexe cunoscute cu halogenii grei şi liganzi conţinînd S. Yaţimirski şi Chatt au explicat această comportare pe baza legăturii π dative de la nivelul d ocupat la orbitalele vacante ale halogenilor.

În stări de oxidare mai înalte, elementele devin mai slabe, adică prezintă un caracter (b) mai pronunţat.

Problema elementelor în stare de oxidare mai înaltă este o problemă mai complicată care necesită încă cercetări.

Pearson consideră că stările de oxidare joase corespund celui mai slab caracter şi că un element devine progresiv mai tare cînd starea de oxidare creşte.

Pe de altă parte există dovezi că manganul, element care prezintă o multiplicitate mare de stări de oxidare, atinge maximum de caracter tare la o valoare intermediară a acesteia, anume doi şi devine moderat slab pentru Mn(IV), Mn(V) şi Mn(VII) şi foarte slab pentru Mn(I) şi Mn(—I).

După Jorgensen, [8] această comportare poate fi explicată pe baza figurii 32, care reprezintă variaţia calitativă a caracterului tare chimic al manganului, ca funcţie de starea lui de oxidare. Un caracter chimic slab poate fi asociat numai cu diferenţe mici de energie între orbitale vacante şi ocupate. Prin urmare, caracterul slab al Mn(I) poate fi atribuit orbitalelor adiacente $4s$ şi $3d$ ale atomului central, iar caracterul slab al Mn(VII) orbitalelor adiacente $3d$ ale atomului central şi p ale ligandului. Pentru ionii Mn(II) şi Mn(III), cu un nivel parţial ocupat se poate prevedea o comportare de clasă (a). Aceste situaţii sînt reprezentate schematic în figura 33.

Variaţia caracterului tare al manganului în funcţie de starea lui de oxidare, reprezentată în figura 32 poate fi interpretată pe baza variaţiei sarcinii fracţionare δ a acestuia. Apreciind pe δ din efectul nefelauxetic, Jorgensen consideră că sarcina fracţionară a ionului central are valoarea

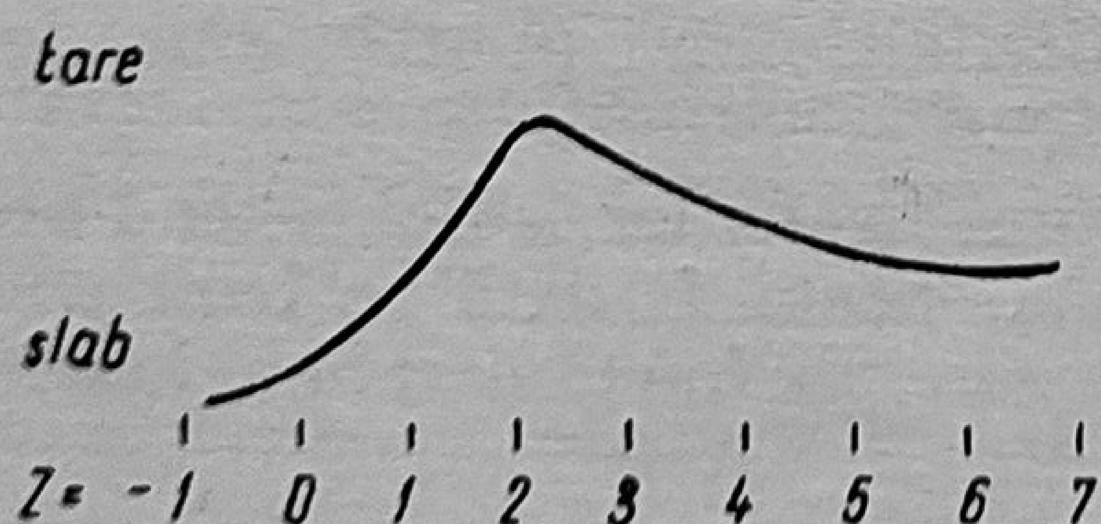


Fig. 32. Variaţia caracterului chimic tare al manganului în funcţie de starea de oxidare.

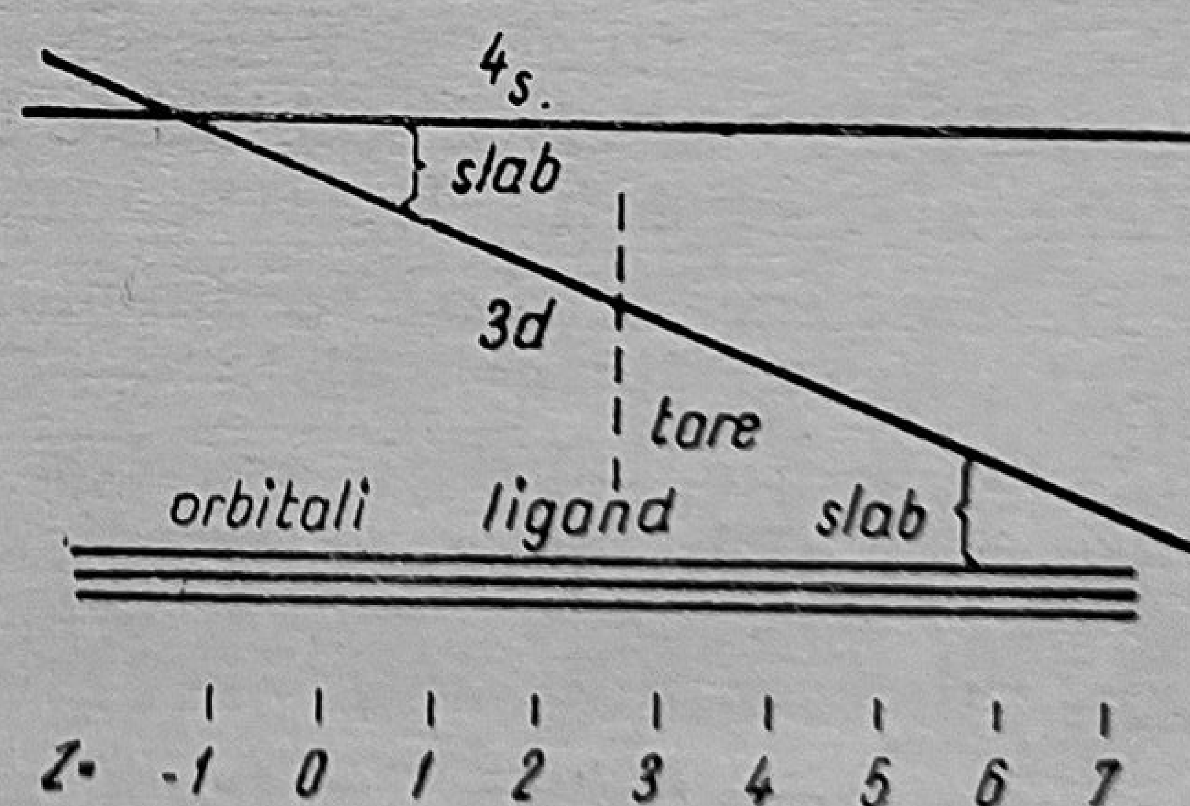


Fig. 33. Interpretarea caracterului chimic al manganului, în funcţie de poziţia relativă a nivelelor energetice.

maximă 1,8, în combinațiile complexe ale manganului bivalent, în timp ce în $Mn(CO)_5^-$ aceasta poate fi 0,2, iar în MnO_4^-, 1,2.

Caracterul tare al unui acid este deci o funcție de sarcina fracționară a acestuia.

Cu alte cuvinte, caracterul slab al ionilor metalici centrali în stări de oxidare joase și foarte înalte poate fi asociat fie cu nivele de energie adiacente, situate jos, determinate de orbitale ocupate și vacante, fie cu o variație nemonotonă a sarcinii fracționare a atomului central.

Caracterul de clasă (*b*) al manganului (I) reiese din stabilitatea mult mai mare a combinațiilor $Mn(CO)_5J$ și $Mn(CO)_5H$ față de $Mn(CO)_5Cl$, ca și din inexistența combinației $Mn(CO)_5F$.

După cum s-a menționat mai sus, pe lîngă starea de oxidare, un alt factor care poate avea o contribuție importantă la comportarea de clasă (*a*) sau (*b*) a unui ion metalic dat într-o combinație complexă, este natura liganzilor coordinați la acesta. Pearson apreciază că liganzii care transferă sarcină negativă la ionul metalic vor contribui la creșterea caracterului de clasă (*b*) al acestuia, datorită faptului că un astfel de transfer de sarcină este echivalent cu o reducere a stării lui de oxidare. Astfel, de exemplu, ionul $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ arată comportare de clasă (*a*) în timp ce ionul $[Co(CN)_5]^{2-}$ arată comportare de clasă (*b*). Cu alte cuvinte, coordinarea bazelor slabe, adică a liganzilor care transferă cel mai ușor sarcina negativă, are drept efect reducerea sarcinii pozitive a acidului respectiv, adică accentuarea comportării de acid slab a acestuia.

Pe astfel de considerente se bazează ceea ce Jorgensen [7] numește comportare „simbiotică" a liganzilor, adică tendința liganzilor slabi, de a se aduna în sfera de coordinare a aceleiași combinații complexe.

Această simbioză a liganzilor poate fi ilustrată pe de o parte de combinațiile de tipul $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, pentru care fluoro pentamina (X=F) este mult mai stabilă decît iodo pentamina (X=J), ceea ce indică o comportare de clasă (*a*), iar pe de altă parte de combinațiile de forma $[Co(CN)_5X]^{3+}$ pentru care derivatul $[Co(CN)_5J]^{3-}$ este cel mai stabil, fluoro derivatul $[Co(CN)_5F]^{3-}$ fiind necunoscut. Altă combinație de același tip este $[Co(CN)_5H]^{3-}$ a cărei stabilitate se explică prin caracterul de bază foarte slabă al ligandului H.

De asemenea liganzi ca anionul maleonitrilditiolului $(mnt)^{2-}$ sînt simbiotici cu alți liganzi „slabi" ca CO și $C_5H_5^-$.

O explicație, cel puțin parțială, a simbiozei liganzilor, adică a tendinței liganzilor slabi de a se coordina împreună, poate fi dată pe baza unui caracter slab indus, apreciat prin valoarea sarcinii fracționare δ a ionului central.

Acest lucru trebuie înțeles în sensul că, dacă pentru manganul (II) sarcina fracționară δ are o valoare maximă, în mod sigur această valoare maximă este mai mică în MnJ_2 decît în MnF_2.

Astfel, de exemplu, sarcina fracționară a manganului în $Mn(CO)_5^-$ este așa de mică încît acest ion poate lega numai liganzi slabi ca H^- și J^-.

Pentru interpretarea interacţiilor acid-bază preferenţiale tare-tare, şi slab-slab, au fost propuse mai multe teorii, care cuprind diversele aspecte ale acestei interacţii.

Prima explicaţie poate fi numită teoria ionic-covalentă. În esenţă, această teorie se bazează pe presupunerea că acizii de clasă (*a*) interacţionează cu bazele prin forţe predominant ionice, în timp ce acizii de clasă (*b*) prin legătura covalentă. Devine în felul acesta evidentă preferinţa ionilor metalici cu sarcină pozitivă mare şi volum mic pentru liganzi cu sarcină negativă mare şi volum mic (de exemplu, F^- şi OH^-). O interacţie prin formarea de legături covalente apare, în general, în sistemele în care acidul are o afinitate mare pentru electroni, iar baza un potenţial de ionizare mic.

A doua explicaţie este dată de teoria legăturii π. Din acest punct de vedere, acizii de clasă (*b*) se caracterizează prin prezenţa electronilor *d* capabili de a forma legături π dative cu liganzi care au orbitale disponibile. Dintre aceştia fac parte liganzii care au orbitale disponibile la atomul donor, liganzi conţinînd fosfor, arsen, sulf sau iod ca şi liganzii care pot accepta electronii metalului în orbitale moleculare vacante ca CO, izonitrili şi alţii.

Ionii metalici cu caracter de clasă (*a*) ai căror electroni exteriori sînt atraşi puternic, se caracterizează prin prezenţa de orbitale, nu prea înalte în energie, disponibile pentru acceptarea electronilor de la liganzi cu atomi donori ca oxigen şi fluor.

În acest caz apare posibilitatea formării unor legături π de un tip diferit faţă de cele indicate mai sus, şi anume legături π în care ligandul este donorul, iar ionul metalic central acceptorul.

Din cele indicate mai sus reiese că prezenţa electronilor *d* pare să fie un factor determinant al comportării de clasă (*a*) sau (*b*) a metalelor. De altfel nu este cunoscut nici un ion metalic de clasă (*b*) care să conţină mai puţin de cinci electroni *d*.

Generalizînd cele discutate mai sus, Pearson ajunge la concluzia că acizii slabi sînt donori potenţiali de electroni *d* sau *p*, prin formarea de legături π dative, în timp ce acizii tari sînt acceptori potenţiali de electroni π. Aceste efecte însoţesc interacţiile de tipul donor-acceptor σ.

Pitzer [9] atribuie stabilitatea suplimentară a unor molecule forţelor de dispersie London sau Van der Waals între atomi sau grupe, de atomi în aceeaşi moleculă. Deoarece aceste forţe sînt direct proporţionale cu produsul polarizabilităţilor grupelor care interacţionează şi invers proporţionale cu puterea a şasea a distanţei, ele vor fi mari cînd ambele grupe sînt uşor polarizabile.

Din acest punct de vedere, afinitatea acizilor slabi — polarizabili — pentru baze slabe — polarizabile — poate fi explicată parţial prin stabilitatea suplimentară datorită forţelor London.

Mulliken [10] explică stabilitatea suplimentară a legăturilor între atomi mari, presupunînd că are loc o hibridizare *d-p*, ceea ce ar conduce la faptul că atît orbitalele moleculare liante π cît şi cele antiliante π^* au un oarecare caracter *d*. Consecinţa acestui fapt este pe de o parte întărirea orbitalei

de legătură prin creşterea acoperirii, iar pe de altă parte, slăbirea orbitalei antiliante prin descreşterea acoperirii.

Pentru interacţia unui acid slab cu o bază slabă, hibridizarea orbitalelor pare să aibă o contribuţie mult mai importantă decît stabilizarea atribuită forţelor Van der Waals.

După cum remarcă Pearson, comportarea de clasă (*a*) sau (*b*) a unui acid, faţă de baze ionice, prezintă o dependenţă considerabilă de natura solventului. Astfel, de exemplu, efectul solventului apă este de a micşora bazicitatea anionilor mici (tari) faţă de anionii mari înrudiţi (slabi).

Alţi solvenţi decît apa pot afecta această comportare în acelaşi sens, dar efectele vor fi, în general, mai mici.

Pentru bazele neutre, natura solventului pare să aibă un efect mic asupra comportării de clasă (*a*) sau (*b*).

Din cele indicate mai sus, se desprinde în mod clar ideea că un singur factor pare insuficient pentru explicarea comportării acid-bază, şi că diversele interacţii care se manifestă în complexul acid-bază, cum sînt legătura ionic-covalentă, legătura π şi alte efecte electronice par să contribuie într-o anumită măsură la determinarea caracterului de clasă (*a*) şi (*b*) sau tare şi slab.

De la introducerea ei de către Pearson în 1963, ideea de acizi şi baze tari şi slabe a fost mult folosită pentru interpretarea şi prevederea desfăşurării reacţiilor chimice şi a stabilităţii combinaţiilor complexe. Toate aceste prevederi au însă un aspect calitativ.

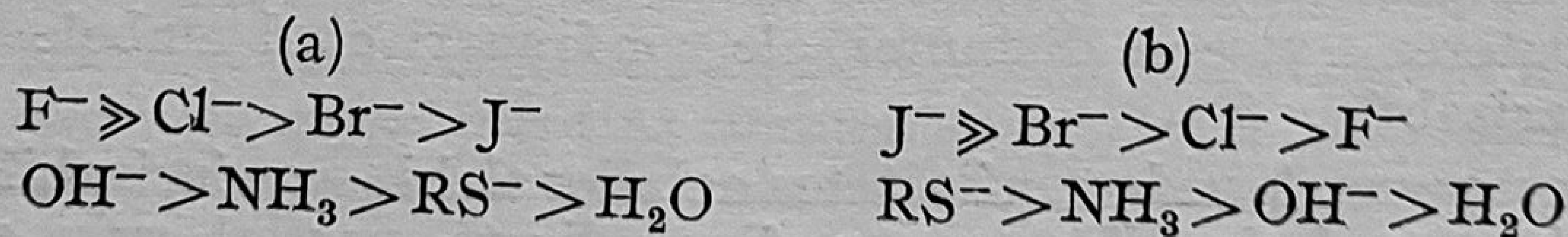
Importanţa şi utilitatea conceptelor de acizi şi baze tari şi slabe se reflectă şi în numărul mare de cercetări efectuate recent în acest domeniu. (În 1965 s-a ţinut un simpozion internaţional cu acest subiect.)

O limitare în posibilităţile de aplicare ale acestor idei pare să rezulte din dificultatea unei clasificări sigure a acizilor şi bazelor ca tari şi slabi.

Datorită acestor fapte a devenit stringentă necesitatea de a se da o semnificaţie fizică reală noţiunilor de „tare" şi „slab" în scopul unei determinări teoretice a acestor proprietăţi. Acest lucru a stimulat în ultimii cîţiva ani, o serie de lucrări deosebit de interesante.

Aceste lucrări au urmărit, în general, să găsească analogii şi să stabilească corelaţii între caracterul „slab" al acizilor şi diverse proprietăţi ca polarizabilitatea, electronegativitatea şi proprietăţile de oxidare ale acestora.

Pornind de la ideea că tendinţele relative de combinare ale unui atom metalic central de clasă (*a*) sau (*b*) exprimate prin seriile:



(a)

$F^- \gg Cl^- > Br^- > J^-$

$OH^- > NH_3 > RS^- > H_2O$

(b)

$J^- \gg Br^- > Cl^- > F^-$

$RS^- > NH_3 > OH^- > H_2O$

reprezintă fapte experimentale reale, apare în mod clar necesitatea unei fundamentări teoretice mai riguroase a acestor observaţii.

Pentru aceasta ar trebui să se stabilească în primul rînd care sînt proprietăţile bazelor, care variază în acelaşi sens cu afinităţile lor de combinare, indicate de seriile de mai sus.

Prima proprietate care părea în mod evident indicată pentru a fi corelată cu comportarea de caracter (*a*) sau (*b*) a acizilor şi bazelor a fost polarizabilitatea lor, şi anume caracterul slab şi polarizabilitatea variază aproximativ în acelaşi sens.

Astfel, polarizabilitatea relativ ridicată a taliului (I) pare să fie aceea care determină proprietăţile diferite ale sărurilor acestui ion faţă de acelea ale rubidiului monovalent, deşi razele lor ionice sînt aproape identice. Diferenţe de acelaşi fel se observă şi între Pb(II) şi Ba(II) sau între sistemele d^{10} slabe ca Ag(I) şi Na(I) sau K(I).

Aceasta nu exclude, fără îndoială, contribuţia altor proprietăţi — care variază aproximativ proporţional cu polarizabilitatea — la determinarea comportării celor două clase de acizi. Printre aceste proprietăţi sînt potenţialul de ionizare sau electronegativitatea, înrudită cu el. Un potenţial de ionizare mic este, în general, asociat cu o polarizabilitate mare, în timp ce un potenţial de ionizare mare cu o polarizabilitate mică. De asemenea se constată că în multe cazuri, liganzii slabi au electronegativităţi mici.

Astfel, ordinea descreşterii stabilităţii combinaţiilor complexe ale unui ion metalic de clasă (*b*) cu diferiţi atomi donori, indicată în seria de mai sus, este în acelaşi timp, ordinea creşterii electronegativităţii şi a caracterului tare, al acestor atomi.

Cu toate acestea, electronegativitatea sau energia de ionizare nu pot fi confundate cu caracterul „tare" al acizilor. Astfel, de exemplu, Tl (III) este un ion central destul de slab, deşi trebuie să aibă o energie de ionizare destul de mare.

Deşi lucrările efectuate în acest sens au condus la concluzia că există în mod neîndoielnic o legătură bine definită între polarizabilitatea electrică şi caracterul slab al unui acid, cu toate acestea o tratare simplă a acestei relaţii este îngreuiată de contribuţia altor efecte.

Pentru a caracteriza particularităţile structurii electronice intime ale sistemelor de liganzi pe baza cărora să se explice o serie de proprietăţi deosebit de interesante observate la combinaţiile complexe conţinînd liganzii respectivi, Jorgensen introduce noţiunile de ligand „inocent" şi „neinocent". După cum se va indica în cele ce urmează aceste noţiuni pot fi corelate cu caracterul tare şi slab al liganzilor.

Un ligand inocent este, în general, ligandul care avînd o configuraţie preponderentă a nivelului ocupat determină o stare de oxidare bine definită pentru atomul metalic central. Configuraţia preponderentă a nivelului închis al unui ligand inocent trebuie înţeleasă în sensul unei stări fundamentale bine izolată (de exemplu, prin 20 000 cm^{-1}). Dimpotrivă caracterul neinocent al unui ligand este determinat de tendinţa redusă a acestuia de a manifesta o configuraţie preponderentă, atunci cînd sistemul respectiv prezintă o densitate mare de stări excitate situate jos. Cei mai mulţi liganzi ca halogenii, aminele, anionii aminoacizilor, anionii carboxilici etc. sînt liganzi inocenţi, ceea ce permite clasificarea combinaţiilor respective în funcţie de cromoforii corespunzători ca, de exemplu, Cr(III)O_6 în $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ $[Cr(C_2O_4)_3]^{3+}$ şi Ni(II)N_6 în $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni\ en_3]^{2+}$ etc. Cu alte cuvinte, în combinaţiile

complexe conținînd liganzi inocenți, poate fi apreciată starea de oxidare a ionului metalic central.

Caracterul inocent al unui ligand depinde în mare măsură de natura atomului metalic central.

După cum se știe, lantanidele arată în mod normal o stare de oxidare bine definită și o localizare a nivelului $4f$ parțial ocupat, chiar în aliajele metalice — după cum indică măsurătorile magnetice. Spre deosebire de acestea, elementele seriilor tranziționale d, funcționînd ca atomi centrali în combinații complexe cu liganzi molecule aromatice mari cu orbitale moleculare puternic delocalizate, se pot comporta astfel încît să nu prezinte o configurație preponderentă, cu un număr definit de electroni d.

Liganzi ca NO și O_2 nu sînt în toate cazurile inocenți; datorită orbitalelor π parțial ocupate situate jos, ei pot deveni NO^+, NO, NO^-, respectiv O_2^+, O_2, O_2^- și O_2^{2-}.

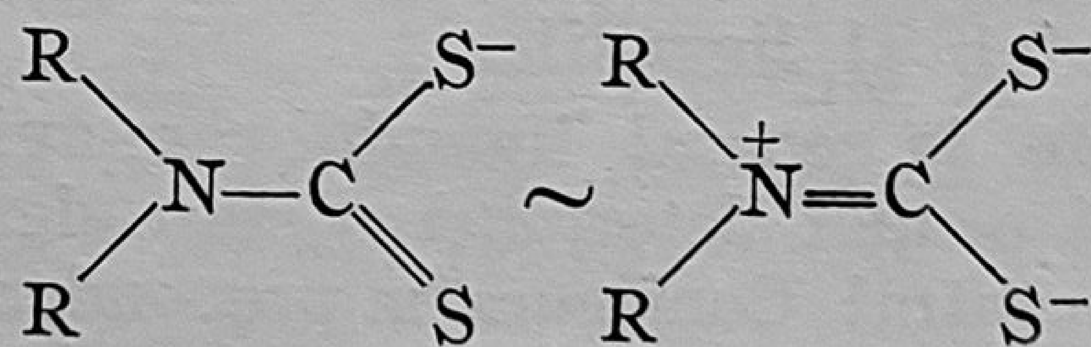
Mulți liganzi cu importanță biologică care conțin sisteme heterociclice conjugate, se comportă uneori ca liganzi neinocenți datorită energiilor comparabile ale orbitalelor delocalizate și ale nivelului parțial ocupat al acestora.

Se poate pune acum problema relației între caracterul tare al liganzilor, pe de o parte, și caracterul lor inocent, pe de altă parte.

Pornind de la ideea că existența stărilor fundamentale cu configurație preponderentă — adică absența vreunei stări excitate — este condiția caracteristică a caracterului „inocent" al liganzilor se poate face următoarea generalizare: cu cît un ligand este mai slab cu atît este mai puțin probabil ca ligandul să fie inocent. Fără îndoială că această comportare depinde — așa cum s-a menționat — de compania ligandului, anume de natura atomului central.

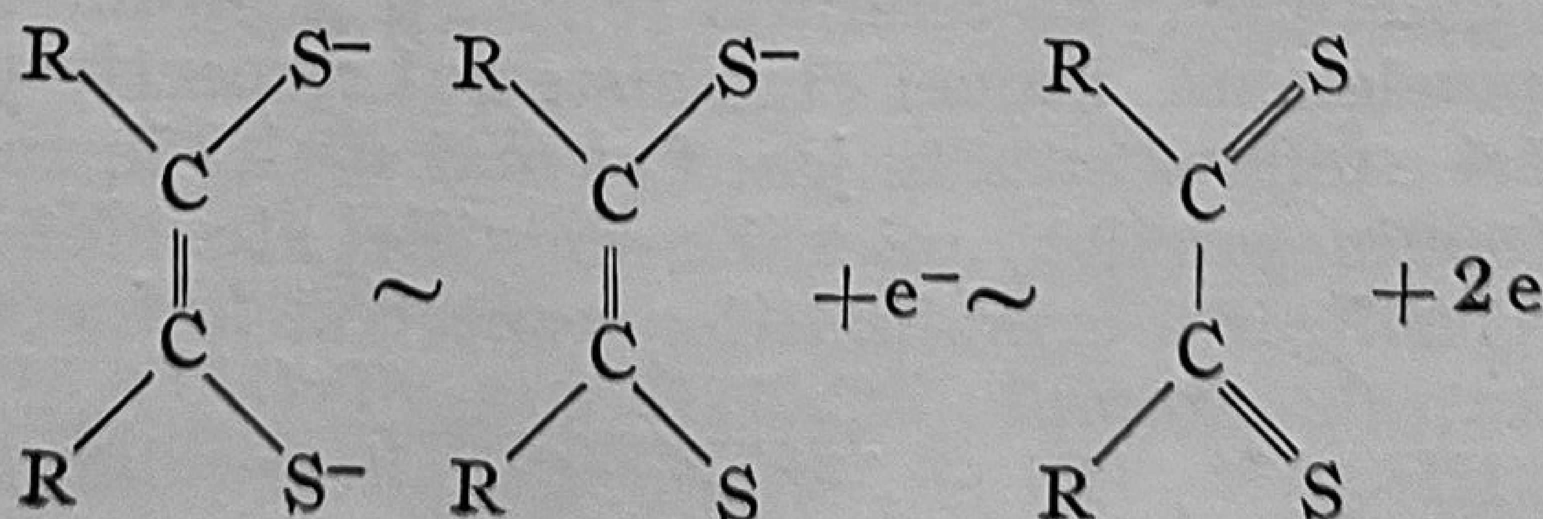
Este deci de așteptat ca liganzii conținînd S, în general, ușor polarizabili, să se comporte ca liganzi neinocenți. Cu toate acestea anionul dialchilditiofosfat $(RO)_2PS_2^-$ se comportă ca un ligand inocent, care formează cromofori bine definiți $M(II)S_4$ și $M(III)S_6$.

Dialchilditiocarbamatul, care ar putea fi reprezentat prin structurile de rezonanță:



pare să fie inocent în cele mai multe cazuri.

O altă categorie de liganzi, cum sînt:



ca şi anionii difenolilor şi chinonelor, prezintă faţă de liganzii indicaţi mai sus, o comportare diferită, concretizată prin faptul că în aceste sisteme de liganzi numărul de electroni este variabil. Datorită acestui fapt, sistemele indicate mai sus reprezintă liganzi neinocenţi.

După Jorgensen, dacă ligandul conţinînd sulf este „alifatic", starea de oxidare a atomului central este definită — adică ligandul este inocent. Liganzii conjugaţi însă, care formează cicluri de cinci membri, nu sînt întotdeauna inocenţi, adică nu conduc întotdeauna la combinaţii complexe, în care starea de oxidare a ionului metalic central să fie definită.

Din datele existente — prezentate sumar în acest capitol — se desprinde în mod clar ideea că există o anumită corelaţie între caracterul tare şi slab pe de o parte şi următoarele particularităţi ale sistemului considerat, pe de altă parte:

Caracter tare	Caracter slab
— polarizabilitate mică	— polarizabilitate mare
— stare fundamentală izolată	— densitate mare a stărilor de energie scăzută

Deşi există preocupări intense în scopul elucidării conţinutului fizic al noţiunilor de specii şi molecule tari şi slabe şi deşi există unele rezultate, se poate spune, că toate acestea reprezintă începutul unei analize riguroase în acest sens.

[1] Bjerrum, J. şi Nielsen, E. J. *Acta Chem. Scand.* 2, 307, (1948).
[2] Spike, C. G. şi Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2726, (1953); 3770, (1953).
[3] Irving, H. şi Mellor, D. H. *J. Chem. Soc.*, (1962), 5235
[4] Ahrland, S., Chatt, J. şi Davies, N. R. *Quart. Rev.*, 12, 3, 265, (1958).
[5] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533, (1963).
[6] Jorgensen, C. K. *„Inorganic complexes"*, Academic Press, London and New York, 1963, p. 6.
[7] Jorgensen, C. K. *Inorg. Chem.* 3, 1201, (1964).
[8] Jorgensen, C. K. *Struct. Bonding*, 1, 234, (1966).
[9] Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* 23, 1735, (1955).
[10] Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 884, (1955).

Capitolul **13**

EFECTUL TRANS

1. INTRODUCERE

O altă problemă deosebit de importantă pentru chimia combinaţiilor complexe este aceea referitoare la acţiunea reciprocă a liganzilor în sfera de coordinare. Pe baza datelor existente este acum bine stabilit faptul că labilitatea unui ligand dat ca şi tăria legăturii pe care acesta o formează cu un atom metalic, poate fi afectată în mod considerabil de ceilalţi liganzi.

Astfel de efecte au fost foarte bine puse în evidenţă în combinaţiile complexe ale Pt(II) cu configuraţie plan-pătrată. Fenomenul general, constatat la aceste combinaţii, anume că un ligand are un efect de labilizare mai mare asupra unei grupe situate în trans faţă de el, decît asupra grupelor situate în poziţie cis, este cunoscut sub denumirea de efect trans.

Considerarea efectului trans nu înseamnă însă că interacţia liganzilor prin intermediul atomului central este singura formă posibilă de influenţă reciprocă a liganzilor în sfera de coordinare a unei combinaţii complexe. Liganzii care se găsesc în poziţii cis, pot şi trebuie să se influenţeze reciproc. În majoritatea cazurilor însă această interacţie este slabă şi faţă de interacţia între liganzii situaţi în trans, are o contribuţie mai mică la determinarea proprietăţilor acestor combinaţii, de aceea în asemenea cazuri ea poate fi neglijată. În alte cazuri însă — după cum se va arăta de altfel şi în cele ce urmează — va trebui considerată şi contribuţia acestei interacţii.

Au fost propuse diverse definiţii pentru efectul trans, definiţii care reflectă modul în care se manifestă experimental această interacţie, şi anume prin slăbirea legăturii grupărilor care se găsesc în trans faţă de ligandul trans-activ, prin efectul unui ligand asupra vitezei reacţiilor de substituţie ale liganzilor opuşi lui. O definiţie completă — care să cuprindă diversele aspecte ale acestei interacţii — este, în general, dificilă. Din cele ce vor fi discutate se va desprinde însă în mod clar esenţa acestui efect trans.

Lucrările efectuate în ultima vreme, în acest domeniu, au urmărit pe de o parte să elucideze natura acestui efect, iar pe de altă parte să coreleze

efectul trans exercitat de liganzi cu anumiți parametri — spectrali, cinetici — etc. ai combinațiilor respective.

În cele ce urmează se vor discuta în primul rînd dovezile experimentale, care reflectă influența reciprocă între liganzi, urmărindu-se această problemă atît la combinațiile complexe cu structură plan-pătrată cît și octaedrică, după care se vor discuta teoriile efectului trans.

2. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE PATRU

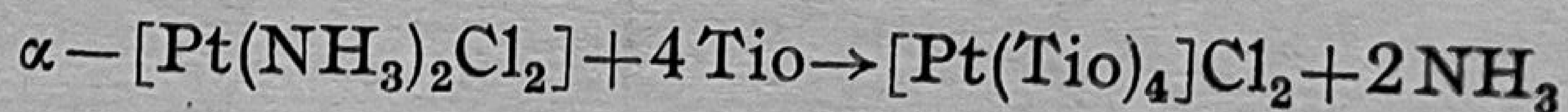
a. DATE CHIMICE

Cele mai multe lucrări asupra efectului trans au fost efectuate asupra combinațiilor complexe plan-pătrate ale platinei bivalente. Acest lucru e justificat de faptul că datorită stabilității lor mari, aceste combinații nu sufără modificări stereochimice în timpul reacțiilor de substituție.

Prin acțiunea amoniacului asupra unei soluții apoase de $K_2[PtCl_4]$, Peyrone obține combinația $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — cunoscută sub numele de sarea lui Peyrone. O combinație cu aceeași compoziție a fost obținută de Reiset, prin scindarea cu eliminare de amoniac a tetraminei $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ceea ce se poate realiza fie prin încălzire în stare uscată pînă la 250°C, fie prin încălzire în soluție de acid clorhidric.

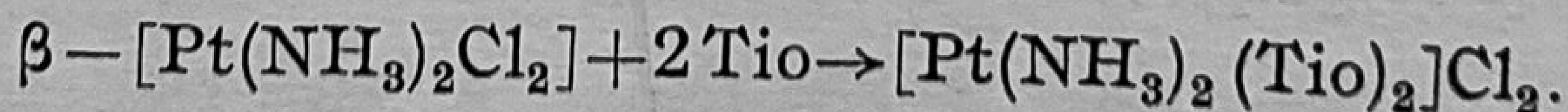
Cele două combinații au fost descrise inițial ca modificațiile α și β. Aceste modificații se deosebesc printr-o serie de proprietăți ca formă cristalină, solubilitate și comportare față de numeroși reactivi chimici.

Dintre acestea cea mai importantă este reacția cu tiouree, stabilită încă în 1893 de către Kurnakov, și cunoscută ca reacția lui Kurnakov. Din modificația α, tioureea deplasată atît radicalii acizi cît și moleculele neutre, conform reacției:



$$\alpha-[Pt(NH_3)_2Cl_2]+4\,Tio\rightarrow[Pt(Tio)_4]Cl_2+2\,NH_3$$

în timp ce în aceleași condiții, din modificația β, sînt deplasați numai radicalii acizi,



$$\beta-[Pt(NH_3)_2Cl_2]+2\,Tio\rightarrow[Pt(NH_3)_2\,(Tio)_2]Cl_2.$$

Cercetări ulterioare efectuate de Grinberg au arătat că această reacție este generală. Modificațiile α și β ale diaminelor cu formula $[PtA_2X_2]$ (unde A este amoniac sau o amină și X un ligand anionic) dau cu tioureea produși de același tip ca și α și $\beta-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Datorită acestui fapt reacția lui Kurnakov constituie o metodă foarte simplă și prețioasă de diferențiere a izomerilor α și β.

Importanța reacțiilor de obținere a acestor modificații, și anume:

$$[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{2\,NH_3} \alpha-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{2\,Cl^-} \beta-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

reiese din faptul că pe baza lucrărilor lui Peyrone și în special ale lui Jorgensen, s-a stabilit că prin acțiunea amoniacului sau aminelor asupra tetraacido-complecșilor platinei bivalente $K_2[PtX_4]$ se obține întotdeauna modificația α a diaminei (regula lui Peyrone), în timp ce prin scindarea tetraminelor de forma $[PtA_4]X_2$, se obține modificația β (regula lui Jorgensen).

La început s-a considerat că aceste reguli sînt valabile indiferent de natura substituenților A și X. Curînd însă s-au constatat cazuri de abateri de la prevederile făcute pe baza acestor reguli.

În ipoteza unei configurații plan-pătrate a combinațiilor complexe ale platinei bivalente, Werner presupune că cele două modificații α și β ale combinației $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ sînt izomeri geometrici cis-trans.

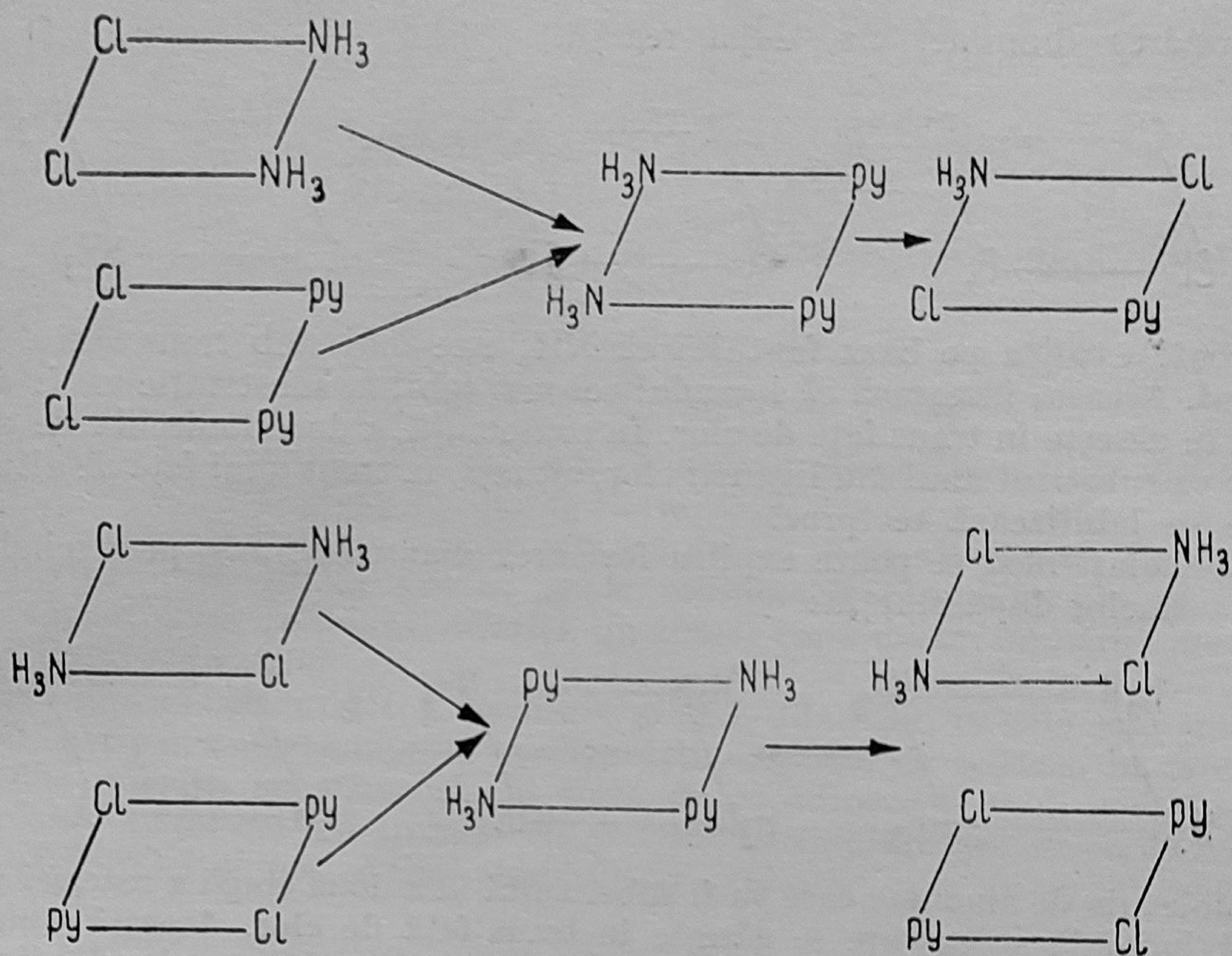
Pentru stabilirea acestor configurații Werner folosește și interpretează rezultatele unor reacții de tipul celor indicate mai jos, la care participă modificațiile α și β ale combinației $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, ca și alte combinații asemănătoare acestora, și anume:

$$\alpha-[Pt(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow{py} \alpha-[Pt(NH_3)_2py_2]Cl_2 \rightarrow \beta-[PtNH_3\,py\,Cl_2]$$
$$\alpha-[Ptpy_2\,Cl_2] \xrightarrow{NH_3} \alpha-[Pt(NH_3)_2py_2]Cl_2$$

$$\beta-[Pt(NH_3)_2\,Cl_2] \xrightarrow{py} \beta-[Pt\,(NH_3)_2py_2]Cl_2 \rightarrow \beta-[Pt(NH_3)_2Cl_2 \;\; \beta-[Pt\,py_2\,Cl_2]$$
$$\beta-[Ptpy_2Cl_2] \xrightarrow{NH_3} \beta-[Pt\,(NH_3)_2py_2]Cl_2$$

Dacă se presupune că în prima etapă a reacțiilor indicate mai sus adiția amoniacului sau piridinei se face fără izomerizare, iar în etapa a doua eliminarea are loc în trans, obținerea unui singur produs în primă reacție și a doi produși în reacția a doua este compatibilă cu o structură cis pentru forma α și o structură trans pentru forma β.

În aceste condiţii, reacţiile de mai sus pot fi reprezentate:



Cu alte cuvinte pentru a interpreta natura produşilor obţinuţi în aceste reacţii chimice pe baza unei configuraţii plan-pătrate a combinaţiilor respective, Werner menţionează un proces de „eliminare în trans". Această idee însă nu a fost utilizată în mod general, pînă în 1926 cînd Cerneaev pentru a interpreta reacţiile de substituţie ale combinaţiilor complexe de platină bivalentă, introduce ideea influenţei în trans a liganzilor, care devine regula influenţei în trans, sau simplu efectul trans.

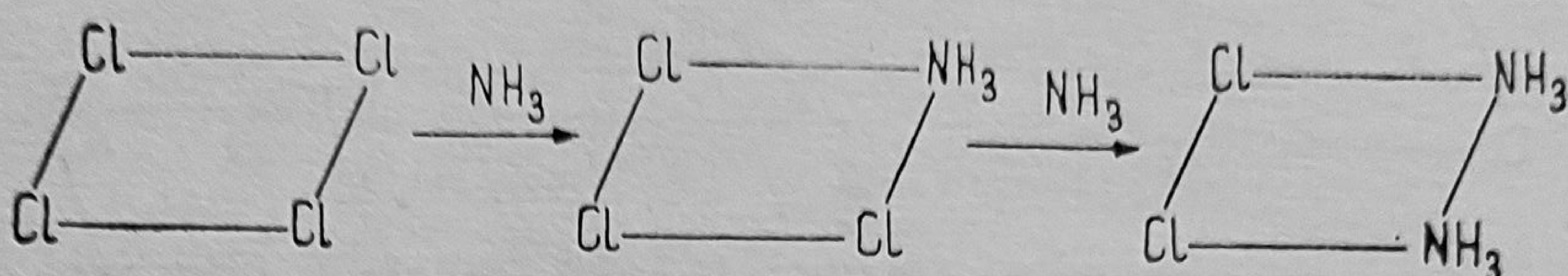
Această regulă empirică care reflectă influenţa reciprocă a liganzilor situaţi în poziţie trans unul faţă de altul, a permis în primul rînd interpretarea rezultatelor obţinute în reacţiile chimice ale combinaţiilor complexe ale platinei bivalente menţionate mai sus, ca şi a altor reacţii de acelaşi tip. În al doilea rînd a permis obţinerea unui număr mare de combinaţii complexe cu o configuraţie dată pentru care fără considerarea efectului trans al liganzilor, metoda de preparare ar fi fost foarte dificilă şi în general, greu de stabilit.

Aceste posibilităţi rezultă din faptul că ţinînd seama de influenţa în trans a liganzilor se poate prevedea direcţia de desfăşurare a reacţiilor de substituţie în sfera de coordinare a unei combinaţii complexe.

Astfel pe baza efectului trans al liganzilor se pot interpreta în primul rînd reacţiile de formare ale diacidodiaminelor cis şi trans, adică regula lui Peyrone şi regula lui Jorgensen, şi în acelaşi timp se pot prevedea

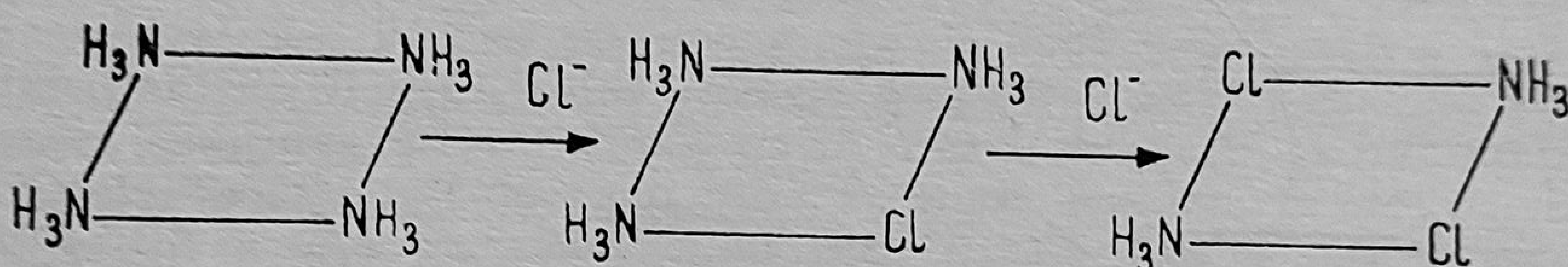
și explica abaterile de la aceste reguli, abateri de altfel constatate exprimental.

Formarea diaminei cis, după reacția:



se poate explica pe baza faptului că NH_3 este mai slab trans activ decît clorul. Aceasta înseamnă că ligandul cel mai labil la substituție va fi acela care se găsește în trans față de clor. În consecință, a doua moleculă de amoniac va substitui unul din liganzii clor, situați, în trans unul față de altul — care se labilizează reciproc.

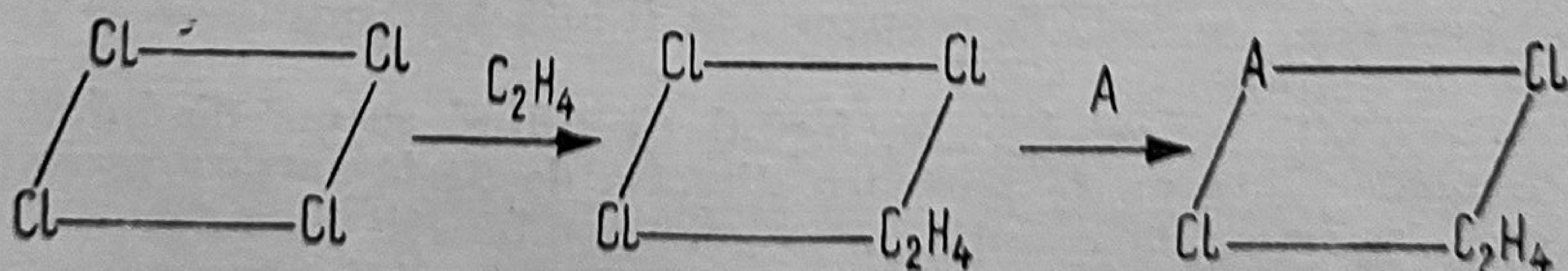
În același mod se poate explica formarea diaminei trans, prin scindarea tetraminelor după reacția:



Molecula de amoniac care va fi substituită în a doua etapă a reacției va fi fără îndoială aceea care se găsește în trans față de clor. Această comportare este determinată de același raport al trans-activităților celor doi liganzi $Cl^- > NH_3$, ceea ce face ca această moleculă de amoniac să fie mai labilă.

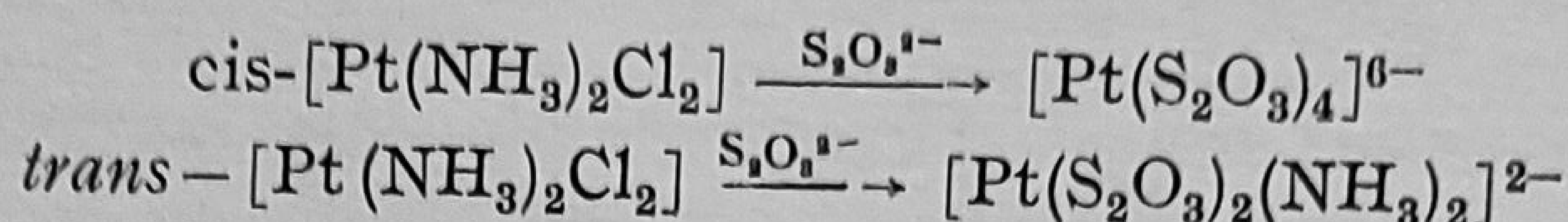
Desfășurarea „normală" a acestor reacții, adică formarea în primul caz a diaminelor cis și în al doilea a diaminelor trans, este determinată de raportul trans activităților celor doi liganzi, radical acid și amină, anume $Cl^- > NH_3$, sau în general $X > A$ (A = amină). Dacă însă raportul trans-activităților liganzilor este inversat, adică $A > X$, configurațiile combinațiilor obținute vor fi inversate, față de cele prevăzute pe baza regulilor indicate mai sus.

Gelman a stabilit că tratarea combinației $K_2[PtCl_4]$ cu etilenă conduce la sarea lui Zeise $K[PtC_2H_4Cl_3]$, care tratată mai departe cu o amină conduce la *trans*- $[PtC_2H_4ACl_2]$. Desfășurarea acestei reacții se poate interpreta pe baza raportului trans-activităților liganzilor, care în acest caz este etilenă $> Cl^-$. Din această cauză, clorul cel mai labil va fi acela care se găsește în poziție trans față de etilenă, ceea ce explică obținerea modificației trans:



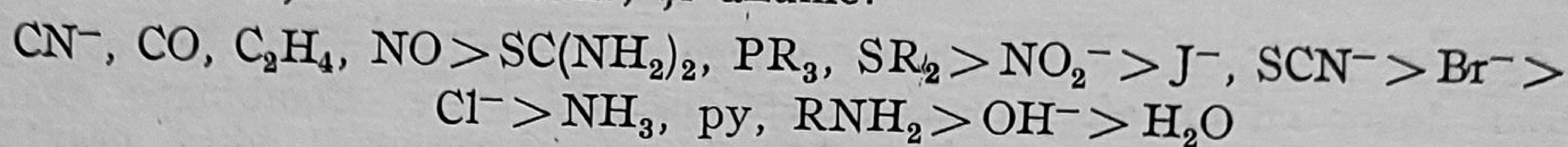
Reacțiile celor două modificații *cis* și *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ cu tioureea pot fi interpretate în același mod, admițînd că tioureea are un efect trans-puternic.

Rezultate asemănătoare celor obținute în reacția cu tioureea se obțin și în reacția acestor două modificații cu ionul tiosulfat, și anume:



$$\text{cis-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow{S_2O_3^{2-}} [Pt(S_2O_3)_4]^{6-}$$
$$\textit{trans}-[Pt(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow{S_2O_3^{2-}} [Pt(S_2O_3)_2(NH_3)_2]^{2-}$$

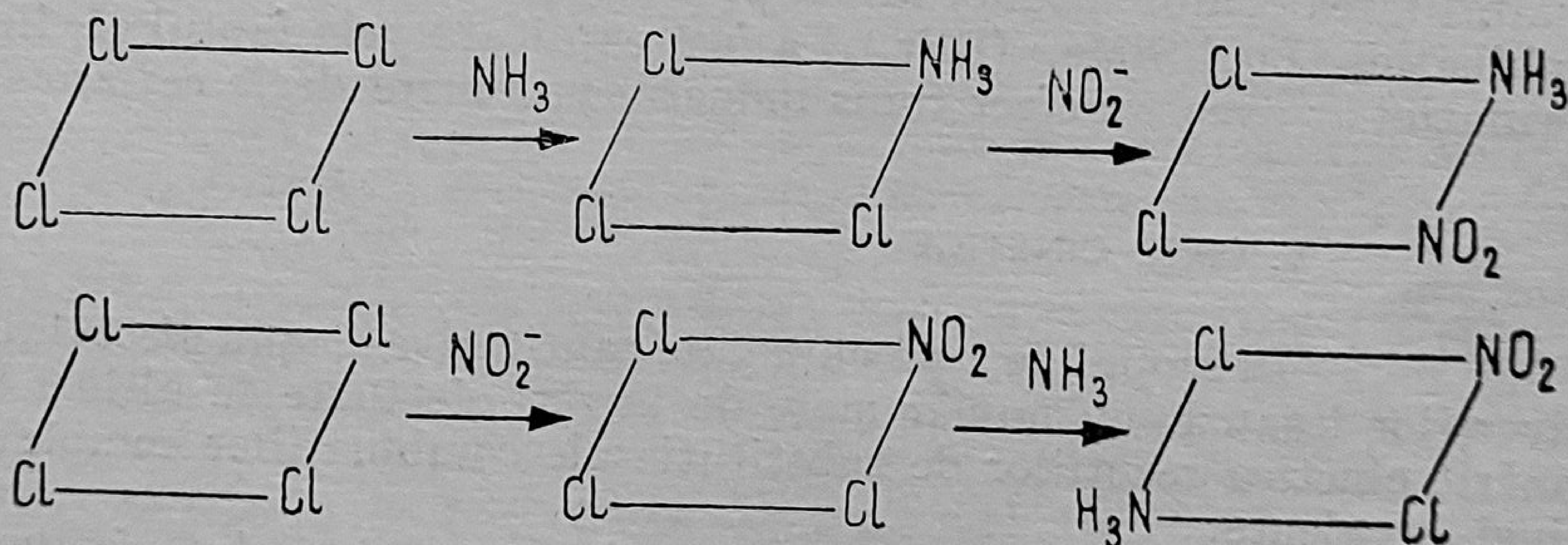
Rezultatele unor astfel de reacții — care au fost extinse asupra unui număr mare de sisteme — au permis o aranjare calitativă a liganzilor într-o serie a influenței lor în trans, și anume:



$$CN^-, CO, C_2H_4, NO > SC(NH_2)_2, PR_3, SR_2 > NO_2^- > J^-, SCN^- > Br^- > Cl^- > NH_3, py, RNH_2 > OH^- > H_2O$$

Pe baza poziției liganzilor în această serie a devenit posibilă obținerea unei combinații complexe cu configurație dată. Pe această cale, chimiștii școlii sovietice au reușit — după cum s-a arătat și cu alte ocazii (Izomeria geometrică) — să obțină pentru unele combinații complexe ale platinei bi- și tetravalente, cu liganzi diferiți, un număr mare uneori numărul maxim de izomeri geometrici.

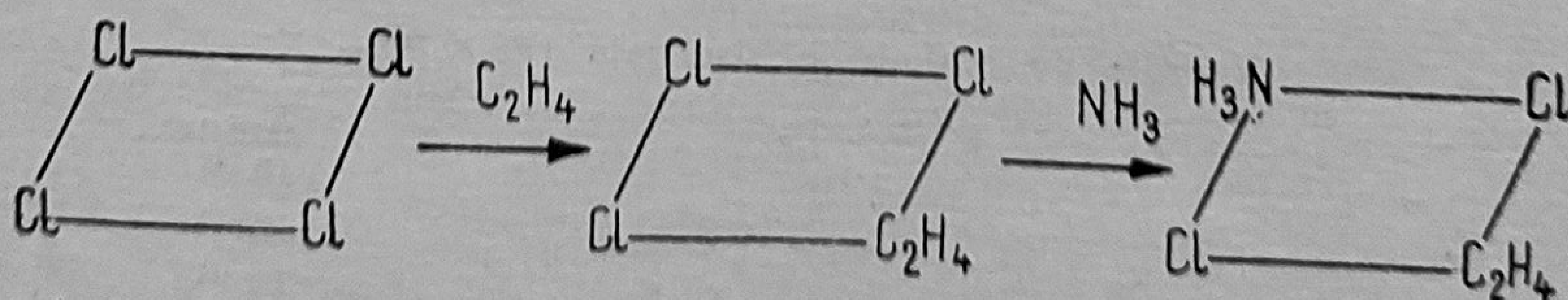
După cum au constatat I. I. Cerneaev și A. D. Gelman, în cele mai multe cazuri, obținerea unei anumite configurații, depinde de ordinea în care se introduc diferiții substituenți, în sfera de coordinare a unei combinații complexe. Astfel cei doi izomeri cis și trans ai combinației cu compoziția $[PtCl_2NH_3NO_2]$ se pot obține simplu prin reacțiile:



Desfășurarea ultimei reacții poate fi interpretată presupunînd că raportul trans-activităților este $NO_2^- > Cl^-$.

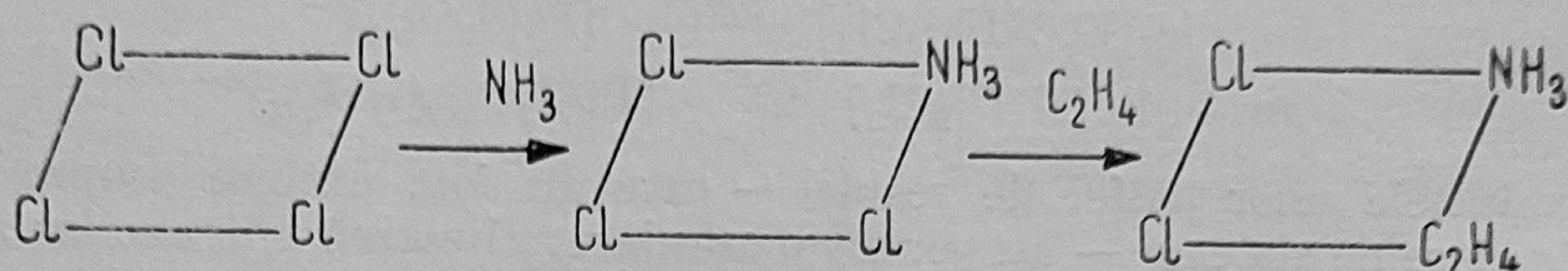
În mod asemănător pot fi obținute modificațiile cis și trans ale combinației cu compoziția $[PtC_2H_4NH_3Cl_2]$.

Obținerea izomerului trans, prin reacția:

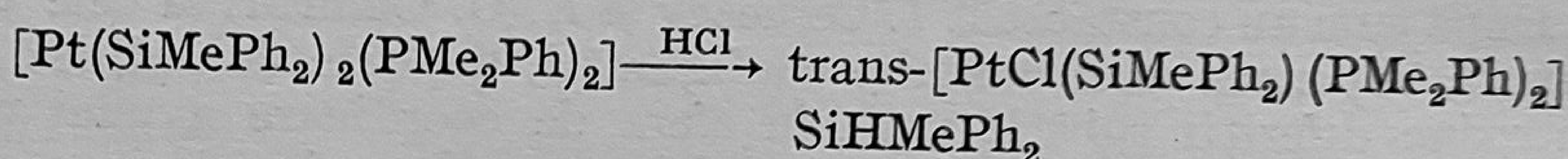


a fost indicată și interpretată mai sus.

Dacă se inversează ordinea de introducere a substituenților, se obține izomerul cu configurație cis conform reacțiilor:



Cercetările efectuate în ultima vreme au stabilit că siliciul este un atom donor cu un efect trans excepțional de mare. Combinația trans-$[PtCl(SiMe_3)(PEt_3)_2]$ care a fost obținută numai recent [1] este nestabilă din punct de vedere hidrolitic, iar încercări de a obține combinația $[Pt(SiMe_3)_2(PEt_3)_2]$ au rămas fără rezultat. Chatt și colaboratorii [2] au reușit să prepare deri- vatul aromatic analog, anume $[Pt(SiMePh_2)_2(PMe_2Ph)_2]$, care este foarte stabil în aer și solvenți organici. În benzen această combinație reacționează cu acid clorhidric, pentru a da derivatul monosilil, conform reacției:



$$[Pt(SiMePh_2)_2(PMe_2Ph)_2] \xrightarrow{HCl} \text{trans-}[PtCl(SiMePh_2)(PMe_2Ph)_2] \quad SiHMePh_2$$

de asemenea stabil la aer.

Instabilitatea combinației $[Pt(SiMe_3)_2(PEt_3)_2]$ și instabilitatea hidrolitică a combinației $[PtCl(SiMe_3)(PEt_3)_2]$ a fost explicată prin faptul că liganzii silil-alifatici ar avea un efect trans inductiv mai mare decît cei aromatici.

b. DATE CINETICE

În scopul de a procura date cantitative asupra efectului trans al diverșilor liganzi, un număr mare de lucrări efectuate în ultima vreme a urmărit cinetica reacțiilor de substituție ale combinațiilor complexe ale platinei bivalente.

Primele studii cinetice asupra acestor sisteme sînt acelea efectuate de Grinberg și Nikolskaia [3] pentru determinarea vitezelor de schimb în sistemele $[PtX_4]^{2-}-{}^*X^-$, unde $X=CN^-$, J^-, Br^- și Cl^-.

Datele obținute indicate în tabela de mai jos arată că viteza de schimb descrește în ordinea scăderii stabilității combinațiilor considerate.

Tabela 20

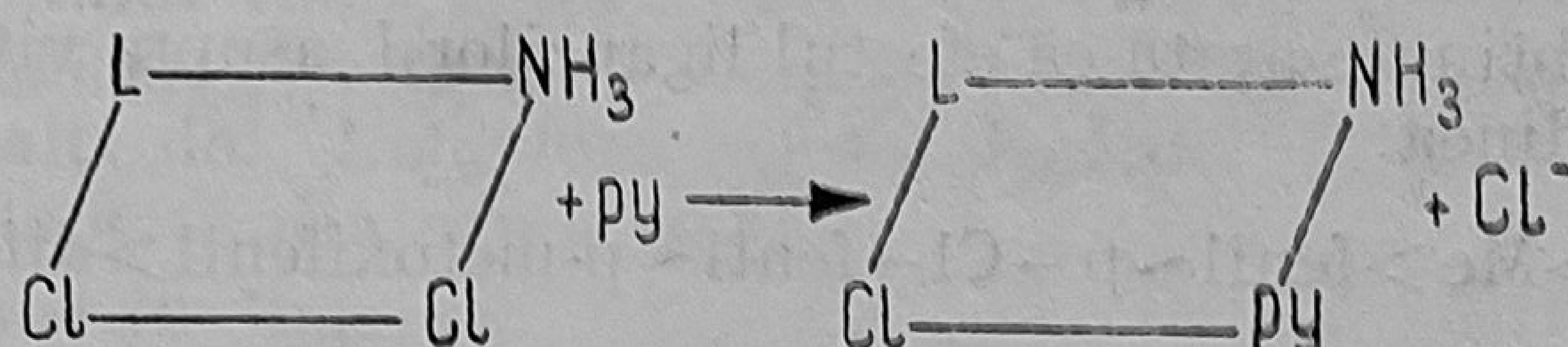
Vitezele de schimb în sistemele $[PtX_4]^{2-}-{}^*X^-$

X^-	t 1/2, min	K_{instab}
CN^-	1	10^{-35}
J^-	5	10^{-25}
Br^-	8	10^{-21}
Cl^-	280	10^{-16}

cu alte cuvinte combinaţia cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic este cea mai labilă din punct de vedere cinetic. Grinberg a atribuit labilitatea mare a combinaţiei $[Pt(CN)_4]^{2-}$ efectului trans mare al ionului CN^-, care procură astfel o cale de energie joasă pentru schimb. Este interesant de observat că ordinea descreşterii vitezei de schimb $CN^- > J^- > Br^- > Cl^-$ este în acelaşi timp ordinea descreşterii efectului trans al acestor liganzi.

Rezultate asemănătoare au fost obţinute şi pentru sistemele $[Pt(SC(NH_2)_2)_4]^{2+} - {}^*SC(NH_2)_2$ şi $[Pt(NH_2C_2H_5)_4]^{2+} - {}^*C_2H_5NH_2$. Pentru combinaţia conţinînd tiouree, deşi mult mai stabilă, schimbul are loc foarte repede, în timp ce pentru combinaţia cu etilamină, mai puţin stabilă schimbul este extrem de încet. Aceste rezultate pot fi interpretate pe baza efectului trans relativ al acestor liganzi, anume $SC(NH_2)_2 \gg C_2H_5NH_2$.

Primele date cinetice cantitative asupra reacţiilor de substituţie în combinaţii complexe ale platinei bivalente sînt acelea care se referă la sistemul:



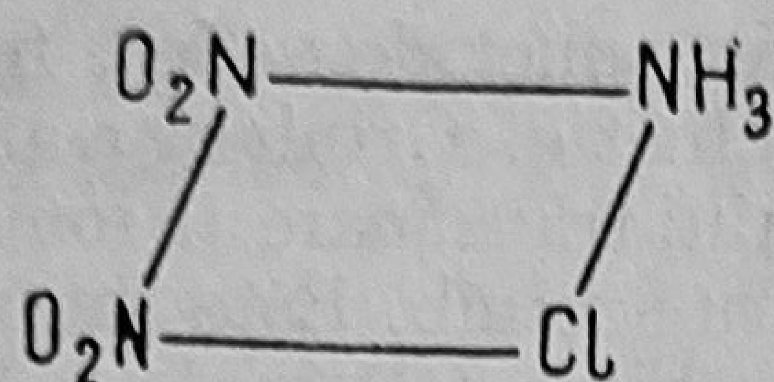
Constantele de viteză şi energiile de activare pentru unele din sistemele cercetate, indicate în tabela de mai jos, arată în mod clar că natura ligandului trans faţă de grupa care pleacă are o influenţă considerabilă asupra vitezei de substituţie. Ultimele două exemple arată de asemenea un efect mic atribuit liganzilor în poziţie cis faţă de grupa care pleacă. Astfel $[Pt\,py\,Cl_3]^-$ reacţionează ceva mai repede decît $[Pt\,NH_3\,Cl_3]^-$, iar $[Pt\,NH_3\,(NO_2)_2Cl]^-$, ceva mai încet decît $[Pt\,(NH_3)NO_2\,Cl_2]^-$. Menţionînd acest lucru, Grinberg se referă la el ca la un efect cis.

Tabela 21

Efectul trans asupra vitezelor reacţiei de substituţie

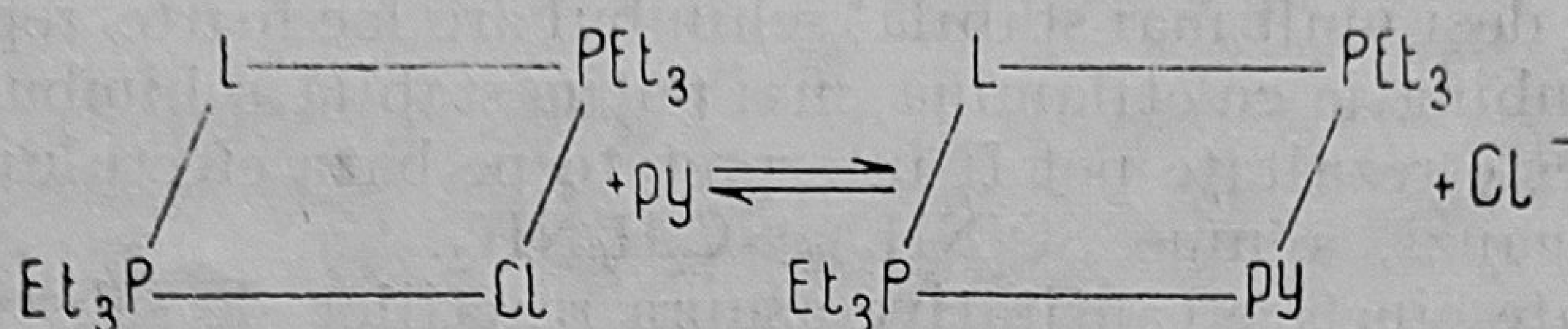
L—NH3 / Cl—Cl + py —(25°)→ L—NH3 / Cl—py + Cl^-

L	$K \times 10^3$ $s^{-1}mol^{-1}$	*Ea*, kcal
Cl^-	6,3	19
Br^-	18	17
NO_2^-	56	11
C_2H_4	foarte repede	—
Cl—py / Cl—Cl	8,5	19



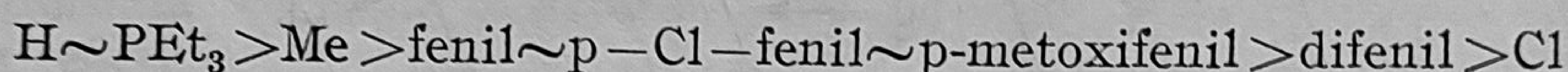
52 12

În acelaşi scop al obţinerii de date cantitative asupra capacităţii de labilizare trans a liganzilor a fost studiată, de asemenea, reacţia:



folosind măsurători de conductibilitate [4].

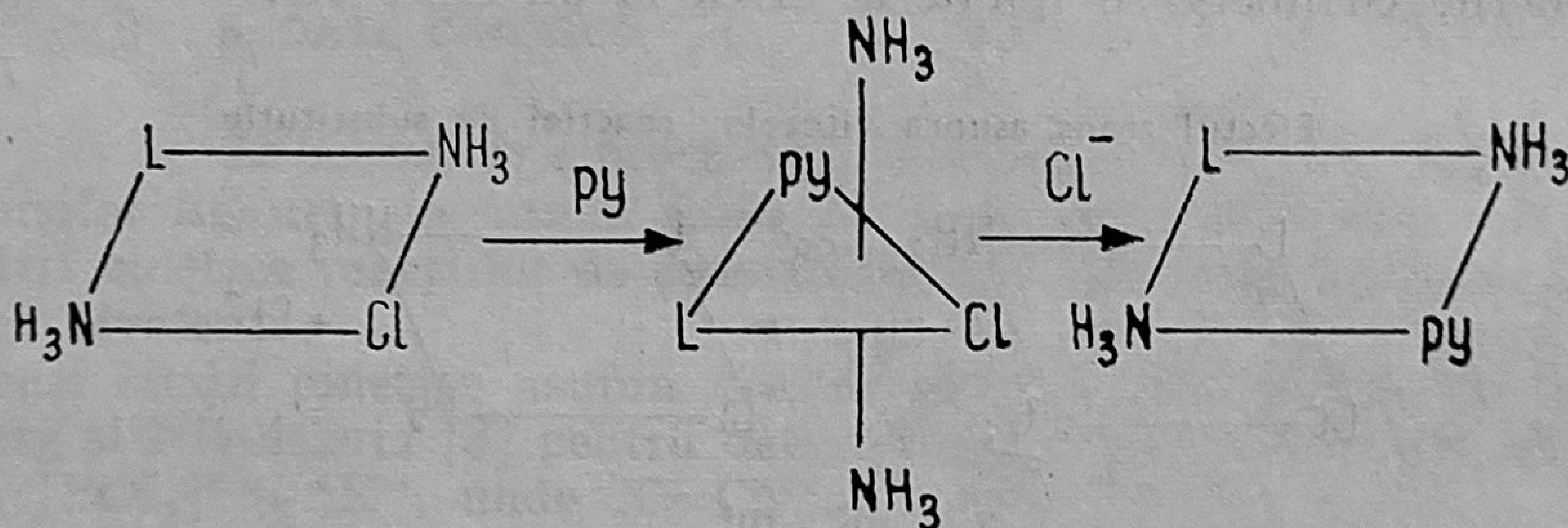
Rezultatele obţinute arată că efectul liganzilor L asupra vitezei de reacţie descreşte în ordinea:



$H \sim PEt_3 > Me > fenil \sim p-Cl-fenil \sim p\text{-metoxifenil} > difenil > Cl$

Variaţia observată în reactivitatea acestor combinaţii poate să fie atribuită fie unei descreşteri în tăria legăturii Pt—X, unde X reprezintă ligandul care este înlocuit, fie unei descreşteri în energia de activare pentru reacţia respectivă.

Datele cinetice obţinute pentru reacţiile de substituţie ale combinaţiilor complexe plan-pătrate ale platinei bivalente procură de asemenea o serie de dovezi, pe baza cărora se poate stabili mecanismul probabil pentru astfel de reacţii, şi anume:



c. STUDII DE RAZE X

Pentru aprecierea efectului exercitat de un ligand L, asupra ligandului X, situat în trans faţă de acesta, au fost folosite de asemenea măsurători de raze X. Folosirea unor astfel de determinări se bazează pe faptul că în ipoteza în care efectul trans al ligandului L conduce la slăbirea legăturii Pt—X, atunci este de aşteptat ca lungimea acestei legături să crească cu creşterea efectului trans al lui L. Doarece efectul trans este

în general mic, o apreciere pe această cale a mărimii acestuia necesită măsurători foarte precise ale lungimii legăturii Pt—X.

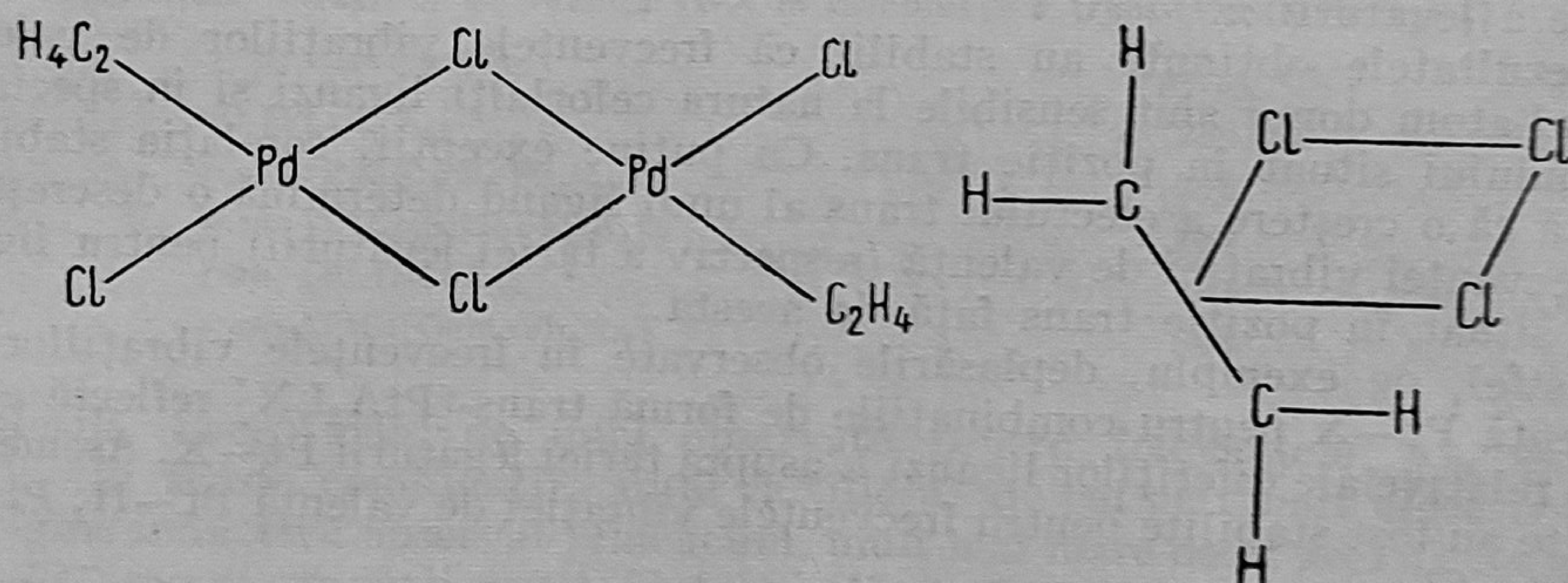
Datele obținute pe baza unor astfel de măsurători arată că, în general, lungimea legăturii Pt—X crește cu efectul trans al ligandului L.

Astfel, în combinația $K[Pt\,NH_3\,Br_3]$ lungimea legăturii Pt—Br este diferită după cum bromul este situat în trans față de amoniac (2,42 A°) sau față de brom (2,7 A°). Prima valoare este aceea așteptată din suma razelor, a doua însă este mai mare.

Un efect asemănător a fost constatat în sarea lui Zeise $[Pt\,C_2H_4Cl_3]^-$, în care — după cum s-a stabilit cu ajutorul difracției de raze X cei trei atomi de clor și centrul legăturii C—C ocupă cele patru poziții în jurul ionului metalic central într-o configurație plan-pătrată cei doi atomi de carbon, fiind dispuși simetric deasupra și dedesubtul acestui plan, după cum se indică și în figura de mai jos.

Datorită efectului trans mare al etilenei, clorul situat în trans față de această moleculă se găsește la o distanță mai mare de ionul metalic central decît ceilalți doi. Lungimea acestei legături, 2,42 A° este mai mare decît aceea așteptată din suma razelor.

În același mod în dimerul:



distanțele Pd—Cl în punte opuse legăturilor Pd-olefină sînt mai mari (2,42 A°) decît cele opuse legăturilor Pd—Cl, exterioare (2,32 A°). Deși aceste date arată în mod clar efectul olefinei asupra lungimii legăturii Pt—X nu s-a constatat un efect asemănător asupra legăturii Pt—N.

Măsurătorile efectuate asupra combinației trans-$[Pt(C_2H_4)NH(CH_3)_2Cl_2]$ au stabilit că lungimea legăturii Pt—N (2,02 A°) este normală, deși se știe că etilena are un efect trans puternic. Această comportare s-ar putea explica presupunînd că liganzii cu influență trans mare nu afectează legăturile σ, dar modifică legăturile π în sistemul respectiv.

Aceasta înseamnă că în sistemele în care legătura între ionul metalic central și ligandul situat în poziție trans are un oarecare caracter de legătură π, concurența pentru astfel de legături între acesta și etilenă-acceptor π puternic, va determina reducerea caracterului de dublă legătură și în consecință lungirea legăturii acestui ligand cu ionul metalic central.

Deoarece legăturile Pt—Cl și Pt—Br pot avea un anumit caracter de dublă legătură, lungirea care se observă la aceste legături, cînd ligandul în trans este etilena, se poate explica în modul indicat mai sus. Spre deosebire de acestea, legătura Pt—N, care nu poate avea caracter de dublă legătură, rămîne neschimbată sub influența trans a etilenei.

Lungimea legăturii Pt—Br, în combinația trans-$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2HBr]$, mult mai mare decît aceea așteptată din suma razelor atomice, a fost atribuită efectului trans mare al ionului H^-.

d. SPECTRE IR

Un număr mare de cercetări, efectuate asupra combinațiilor complexe în scopul aprecierii interacției reciproce între liganzi, au urmărit să coreleze frecvențele vibrațiilor de valență metal-ligand cu efectul de labilizare în trans, al acestora. Frecvențele vibrațiilor de valență metal-atom donor par să dea o indicație bună asupra tăriei relative a legăturii metal-ligand într-o serie dată de combinații înrudite. Datorită acestui fapt spectroscopia IR s-a dovedit foarte indicată pentru a determina în ce măsură efectul trans al liganzilor poate fi atribuit slăbirii legăturii sau efectului de formare a legăturii π.

Rezultatele obținute au stabilit că frecvențele vibrațiilor de valență metal-atom donor sînt sensibile la natura celorlalți liganzi și în special a ligandului situat în poziție trans. Cu puține excepții, corelația stabilită arată că o creștere a efectului trans al unui ligand determină o descreștere a frecvenței vibrației de valență (respectiv a tăriei legăturii) pentru ligandul situat în poziție trans față de acesta.

Astfel, de exemplu, deplasările observate în frecvențele vibrațiilor de valență Pt—X pentru combinațiile de formă trans-$[PtA_2LX]$ reflectă efectele relative ale diferiților liganzi L asupra tăriei legăturii Pt—X. Asemenea efecte au fost stabilite pentru frecvențele vibrației de valență Pt—H, Pt—C și Pt—Cl.

În spectrle IR ale combinațiilor complexe, conținînd ca ligand ionul H^-, apar benzi puternice, ascuțite în regiunea 2 000 la 2 200 cm^{-1}, atribuite vibrației de valență ν_{Pt-H}. Modificarea ligandului L, în seria de combinații trans-$[Pt\,A_2\,LH]$ determină deplasări ale acestei benzi, după cum indică datele din tabela de mai jos. Ordinea în care descrește frecvența ν_{Pt-H} și prin urmare tăria legăturii Pt—H în funcție de natura lui L, anume: $NO_3^- > Cl^- > Br^- > J^- > NO_2^- > SCN^- > CN^-$, este în același timp ordinea efectului trans al liganzilor L, respectivi.

Aceste date sînt în concordanță cu ideea că efectul de labilizare al liganzilor L este atribuit slăbirii legăturii Pt—X, trans față de acesta.

Tabela 22

Frecvențele vibrației de valență ν_{Pt-H} în combinațiile trans-$[PtA_2LH]$ (în cm^{-1})

L	NO_3^-	Cl^-	Br^-	J^-	NO_2^-	SCN^-	CN^-
$A = P(C_2H_5)_3$	2242	2183	2178	2156	2150	2112	2041
$A = As(C_2H_5)_3$	—	2174	2167	2139	—	2108	—

Rezultatele obținute din studiul spectrelor IR ale combinațiilor de forma trans-$[PtA_2HX]$ conduc de asemenea la concluzia că pentru unele din aceste combinații frecvențele vibrației de valență ν_{Pt-H} sînt afectate și de natura liganzilor situați în poziție cis (tabela 23).

Tabela 23

Frecvențele vibrației de valență ν Pt-H în combinațiile trans-$(Pt\ L_2XH)$ (în cm^{-1})

L	PMe_3	PEt_3	PPr_3	PEt_2Ph	$PEtPh_2$	PPh_3
X=Cl	2182	2183	2183	2199	2210	2224
X=J	—	2156	—	2179	—	2190

Pe aceeași cale a fost apreciat efectul trans mare al siliciului în combinațiile de forma trans-$[PtX(SiMePh_2)L_2]$ (unde X este Cl^- sau Br^-, iar $L=PMe_2Ph$).

În tabela 24 sînt indicate valorile frecvențelor vibrațiilor de valență Pt—Cl, respectiv Pt—Br pentru aceste combinații ca și pentru combinația cu germaniu analogă $[PtCl(GeMePh_2)L_2]$:

Tabela 24

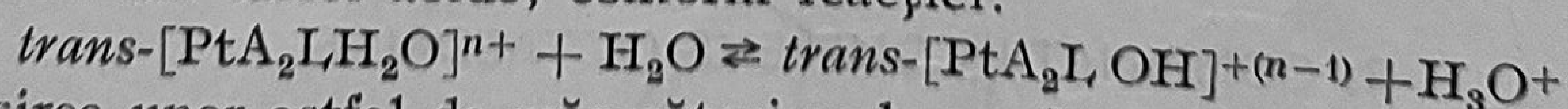
Frecvențele vibrațiilor de valență Pt-X în combinațiile trans-$[PtX(SiMePh_2)L_2]$

Combinația	ν_{Pt-X} cm^{-1}
cis-$[Pt\ Cl_2\ L_2]$	289,309
trans-$[PtCl(SiMePh_2)L_2]$	242
trans-$[PtBr(SiMePh_2)L_2]$	158
trans-$[Pt\ H\ Cl\ L_2]$	282
trans-$[PtCl(GeMePh_2)L_2]$	248

Valorile excepțional de mici observate pentru frecvențele ν_{Pt-Cl} și ν_{Pt-Br}, în aceste combinații, arată că siliciul are cel mai mare efect trans de origine inductivă observat pînă acum, mult mai mare decît acel al ionilor CN^-, H^- sau al grupării metil. Datele indicate în tabela de mai sus, arată că germaniul pare să aibă un efect trans la fel de puternic.

e. TĂRIA ACIDĂ

Altă cale indirectă de a obține informații asupra modificărilor survenite în tăria legăturii Pt—X, în funcție de natura ligandului L, în combinații de forma *trans*—$[Pt\ A_2\ L\ H_2O]^{n+}$, este aceea care se referă la măsurători ale tăriei acide, conform reacției:



$$trans\text{-}[PtA_2LH_2O]^{n+} + H_2O \rightleftarrows trans\text{-}[PtA_2L\ OH]^{+(n-1)} + H_3O^+$$

Folosirea unor astfel de măsurători se bazează pe următorul fapt: cu cît acidul este mai puternic cu atît legătura O—H va fi mai slabă și în consecință legătura Pt—O mai puternică.

Nu există studii sistematice în acest sens, datele disponibile fiind, în general, limitate.

Astfel, de exemplu, diferența observată în valorile pk_{a1} obținute pentru combinațiile *cis*- și *trans*-$[(Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ (anume 5,6 pentru izomerul cis și 4,3 pentru izomerul trans) a fost interpretată în termenii efectelor trans relative ale celor doi liganzi, anume $NH_3 > H_2O$.

Acest raport al trans-activității liganzilor face ca legătura Pt—O să fie mai slabă în izomerul cis, unde molecula H_2O se găsește în trans față de NH_3, decît în modificația trans, unde molecula H_2O se găsește în trans față de H_2O.

Datorită acestui fapt, în combinațiile cu configurație cis, oxigenul este mai negativ, transferul de electroni de la oxigen la atomul metalic central este mai mic, astfel încît acesta are o tendință mai mică de a pierde un proton. Cu alte cuvinte, izomerul cis este un acid mai slab decît izomerul trans.

Datorită faptului că liganzii NH_3 și OH^- au efecte trans comparabile, valorile pka_2 pentru cei doi izomeri sînt aproximativ aceleași. Aceasta înseamnă că legăturile Pt—O, trans față de NH_3 sau OH^-, sînt de tării asemănătoare.

Nu în toate cazurile însă este posibilă o interpretare așa de simplă a caracterului acid al unor astfel de combinații.

Momente de dipol. Valorile momentelor de dipol, obținute pentru seria de combinații trans—$[Pt\,Cl\,R\,(PEt_3)_2]$, pot da unele indicații asupra efectului trans exercitat de ligandul R. După cum indică datele prezentate în tabela de mai jos, momentele de dipol descresc în ordinea R=H>Me>>fenil>Cl, care este în același timp ordinea descreșterii efectului trans, stabilită pe baza datelor cinetice.

Tabela 25

Momentele de dipol ale combinațiilor trans-$[Pt\,Cl\,R(PEt_3)_2]$ (în benzen la 25°C)

R	μ(D)	R	μ(D)
H	4,2	*o*-tolil	2,35
metil	3,4		
fenil	2,6	*p*-clor fenil	1,1
mezitil	2,45	Cl	0,0

Aceste date indică un transfer mai mare de electroni de la H^-, CH_3^- și $C_6H_5^-$ către ionul metalic central, decît de la Cl^- la acesta. Probabil că în coordonata H—Pt—Cl, legătura Pt—Cl este chiar mai polară decît în coordonata Cl—Pt—Cl.

3. COMBINAȚII COMPLEXE OCTAEDRICE

Din cele discutate în paragrafele anterioare reiese că în combinațiile complexe plan-pătrate ale platinei bivalente ca și ale altor cîtorva metale, influența pe care unii liganzi o au asupra tăriei legăturii și labilității celorlalți liganzi poate fi interpretată în mod satisfăcător printr-un

efect trans. Spre deosebire de acestea se cunoaşte relativ puţin despre astfel de influenţe în combinaţiile complexe octaedrice.

Numărul unor astfel de combinaţii în care a putut fi observat un efect trans evident, este destul de limitat, Această constatare însă nu trebuie să fie considerată independent de faptul că în combinaţiile octaedrice poate fi anticipat un efect cis.

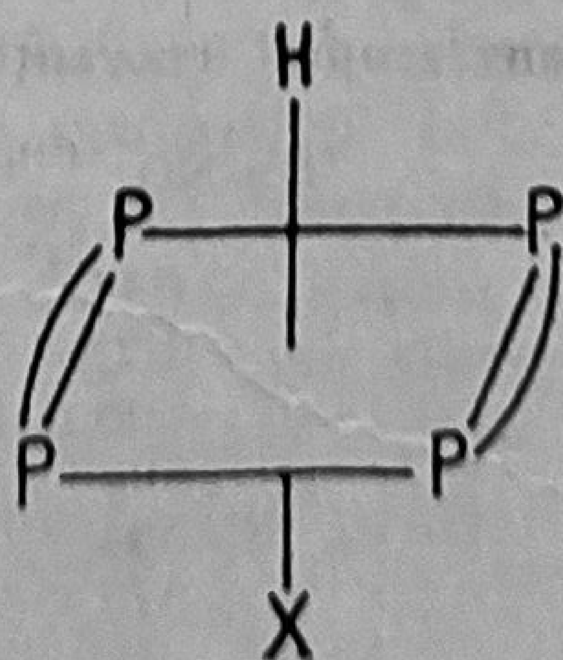
Primele sisteme, studiate din acest punct de vedere, sînt acelea ale cobaltului(III) şi platinei(IV). Pentru combinaţiile complexe ale cobaltului (III), s-a stabilit că liganzii din poziţie cis afectează vitezele de reacţie într-o măsură egală sau chiar mai mare decît liganzii din poziţie trans. Studiile efectuate au arătat că în aceste sisteme se pot întîlni efecte trans asemănătoare celor observate în combinaţiile complexe ale platinei(II) plan-pătrate numai în acele combinaţii în care liganzii nu sînt donori de electroni π — adică sînt fie acceptori π ca NO_2^- şi SO_3^{2-}, fie liganzi care nu formează legături π, — ca NH_3 şi H_2O. Pentru combinaţiile conţinînd liganzi care pot forma cu ionul central legături π donoare, se poate prevedea şi experimental s-a constatat un efect cis.

Cele mai multe reacţii de substituţie ale combinaţiilor complexe de platină (IV) care au fost studiate au loc probabil printr-un mecanism catalizat de platină bivalentă. Datorită acestui fapt deşi s-a constatat o sensibilitate mare faţă de natura ligandului trans, seria efectului trans stabilită pentru astfel de sisteme este foarte diferită de aceea stabilită pentru combinaţiile complexe ale platinei (II).

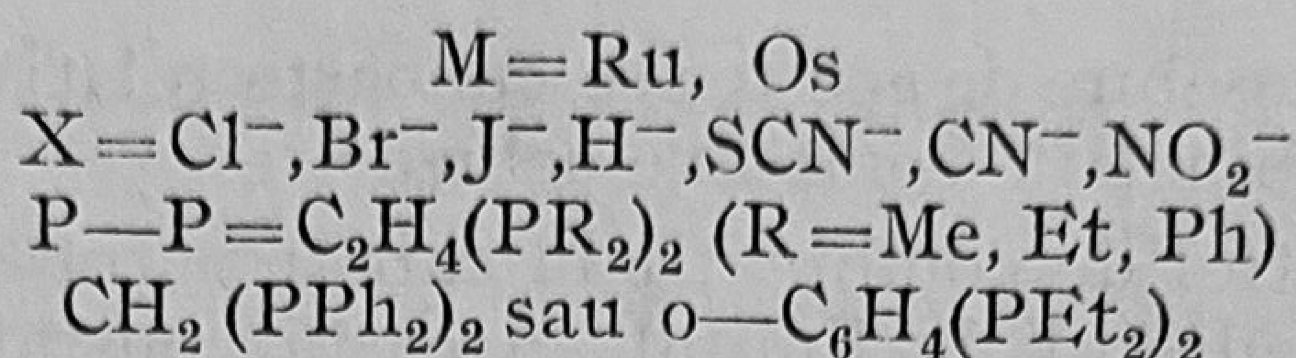
Cercetările efectuate în ultima vreme — în special studiul spectrelor IR — au stabilit existenţa unor interacţii între liganzi — de tipul efectului trans —într-o serie de combinaţii complexe octaedrice ale unor metale platinice ca iridiu, ruteniu, rodiu.

În cele ce urmează vor fi descrise unele dintre aceste combinaţii, subliniind pe de o parte analogiile în ceea ce priveşte influenţa reciprocă între liganzi cu combinaţiile complexe ale platinei bivalente, acolo unde acest lucru este posibil, iar pe de altă parte, aspectele specifice din acest punct de vedere ale combinaţiilor octaedrice. Particularităţile efectului trans în combinaţiile complexe octaedrice pot fi folosite pentru interpretarea mecanismului acestui efect.

Chatt şi Hayter [5] au preparat o serie de combinaţii complexe cu formula generală trans—[M HX(difosfină)$_2$] reprezentate ca:



în care:



$$M = Ru,\ Os$$
$$X = Cl^-, Br^-, J^-, H^-, SCN^-, CN^-, NO_2^-$$
$$P—P = C_2H_4(PR_2)_2\ (R = Me, Et, Ph)$$
$$CH_2(PPh_2)_2 \text{ sau } o—C_6H_4(PEt_2)_2$$

Studiind spectrele IR ale acestor combinații autorii au constatat că în *trans*-$[MHX(C_2H_4(PR_2)_2)_2]$ (M=Os, Ru; R=Me, Et) frecvențele $\nu M-H$ sînt sensibile la natura anionului X și pot fi corelate cu anumite date cinetice ca și în seria combinațiilor analoge ale platinei bivalente, de forma trans-$[PtHX(PEt_3)_2]$.

Ordinea în care variază această frecvență ν_{M-H} anume, $J^- > Br^- > Cl^- > SCN^- > NO_2^- > CN^- > H^-$, este în mare parte analogă aceleia observată la combinațiile complexe ale platinei bivalente, de care diferă numai prin poziția halogenilor.

Aceste rezultate arată că între frecvența ν_{M-H}, și efectul trans al liganzilor anionici X, ar putea să existe o relație de același, fel, atît în combinațiile complexe octaedrice cît și în cele plan-pătrate.

Diferențele mici observate în seria trans-activității liganzilor sînt determinate probabil de diferențele în capacitatea metalelor respective de a forma legături π.

Ligandul neutru fosfina ditertiară influențează de asemenea frecvența vibrației de valență ν_{M-H}.

În seria de combinații *trans*-[Ru H Cl(difosfină)$_2$] frecvența considerată variază, în funcție de natura acestui ligand de la 1978 la 1804 cm^{-1}, într-o ordine care pare să fie în mare aceea a descreșterii electronegativității și a capacității acestor liganzi de a forma duble legături.

Studiind combinațiile de forma $[Ru\,NO(NH_3)_4X]^{n+}$, Sinitsyn și Zvyagintsev [6] corelează frecvența vibrației de valență N—O cu influența directoare în trans a ligandului X, presupunînd că această frecvență este direct legată de tăria legăturii Ru—N. Cu alte cuvinte, autorii atribuie modificările observate în frecvența vibrației de valență N—O în funcție de natura ligandului, variației în tăria legăturii Ru—N.

Pentru a verifica valabilitatea acestei presupuneri Mercur și colaboratorii [7] determină frecvențele vibrațiilor de valență N—O și Ru—N pentru o serie de combinații de tipul indicat mai sus, în care liganzii X variază în mod sistematic.

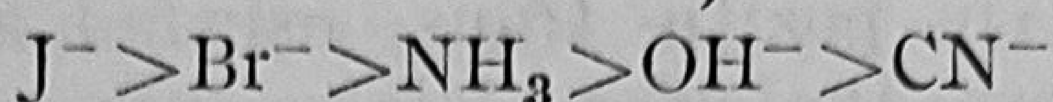
În tabela de mai jos sînt trecute frecvențele respective pentru unele din aceste combinații:

Tabela 26

Efectul trans asupra frecvențelor nitrosil

Combinația complexă	ν_{Ru-NO}, cm^{-1}	ν_{N-O}, cm^{-1}
$K_2[RuNO(CN)_5]$	634	1 920
$[RuNO(NH_3)_4OH]Cl_2$	628	1 834
$[Ru\,NO\,(NH_3)_4Cl]Cl_2$	608	1 880
$[Ru\,NO\,(NH_3)_4NH_3Cl_3$	602	1 903
$[Ru\,NO\,(NH_3)_4Br]Br_2$	591	1 870
$[Ru\,NO\,(NH_3)_4]J_2$	572	1 862

Din valorile obținute pentru frecvența vibrației de valență Ru—NO se poate stabili următoarea ordine a influenței în trans a liganzilor:

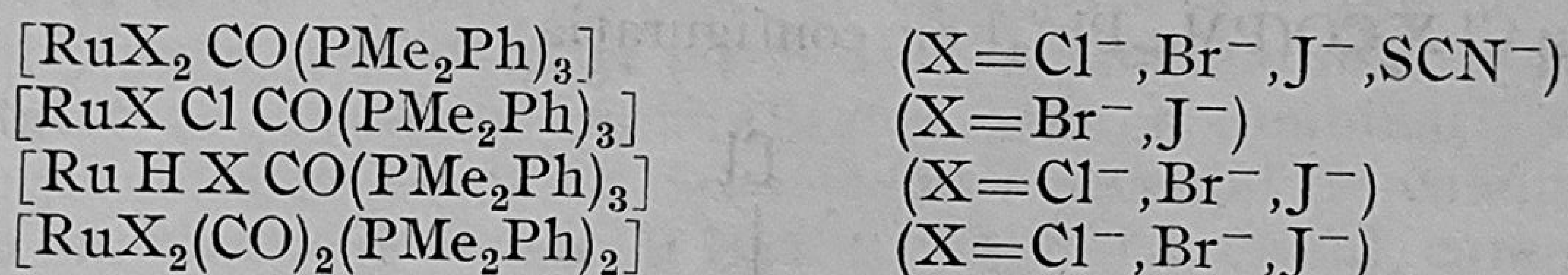

$$J^- > Br^- > NH_3 > OH^- > CN^-$$

Cu excepția ionului CN^- această serie este foarte apropiată de aceea stabilită pentru combinațiile platinei bivalente. Poziția neobișnuită a ionului CN^- poate fi atribuită unei concurențe puternice între grupările NO și CN pentru formarea legăturii π ca și unei cuplări destul de puternice între vibrațiile de valență Ru—CN și Ru—NO. Pe de altă parte combinația conținînd ioni CN, considerată, nu este complet comparabilă cu celelalte, datorită faptului că în această combinație liganzii din poziția cis nu sînt aceiași.

S-a stabilit de asemenea că în combinațiile complexe ale ruteniului, gruparea nitrosil, NO, însăși, are un efect de labilizare foarte puternic asupra ligandului situat în poziție trans.

Studiind combinațiile care conțin ionii $[Ru NO X_5]^{2-}$ (unde $X=Cl^-$, Br^-, J^- sau CN^-) During [8] a stabilit că pentru ligandul situat în trans față de NO, vibrația de valență Ru—X apare la o frecvență cu 30—40 cm^{-1} mai jos decît pentru ligandul corespunzător situat în poziție cis. Acest lucru indică în același timp o contribuție importantă a unui mecanism de slăbire a legăturii sub influența exercitată de ligandul nitrosil.

Altă serie de combinații complexe octaedrice, studiate în scopul stabilirii influențelor reciproce între liganzi, sînt acelea ale ruteniului bivalent [9] care aparțin următoarelor tipuri:


$[RuX_2 CO(PMe_2Ph)_3]$ $(X=Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-)$
$[RuX Cl CO(PMe_2Ph)_3]$ $(X=Br^-, J^-)$
$[Ru H X CO(PMe_2Ph)_3]$ $(X=Cl^-, Br^-, J^-)$
$[RuX_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2]$ $(X=Cl^-, Br^-, J^-)$

Rezultatele obținute au stabilit că labilitatea clorului față de substituția cu brom sau iod depinde, în special, de natura ligandului situat în poziție trans. Astfel, clorul trans față de dimetilfenilfosfina este substituit mult mai ușor, decît cel situat în trans față de monoxidul de carbon sau alt atom de clor.

În această serie de combinații octaedrice se constată o comportare diferită a ligandului CO, din punct de vedere al acțiunii lui în trans, față de combinațiile platinei bivalente, unde atît pentru molecula CO cît și pentru fosfinele terțiare s-a constatat un efect trans puternic.

Așa cum se va arăta în cele ce urmează, teoria legăturii π a acestui efect explică influența trans mare a liganzilor care pot forma legături π, în combinațiile complexe ale platinei bivalente, prin deplasarea densității electronice de la orbitalele d neliante, ușurînd astfel substituția printr-un mecanism S_{N^2}.

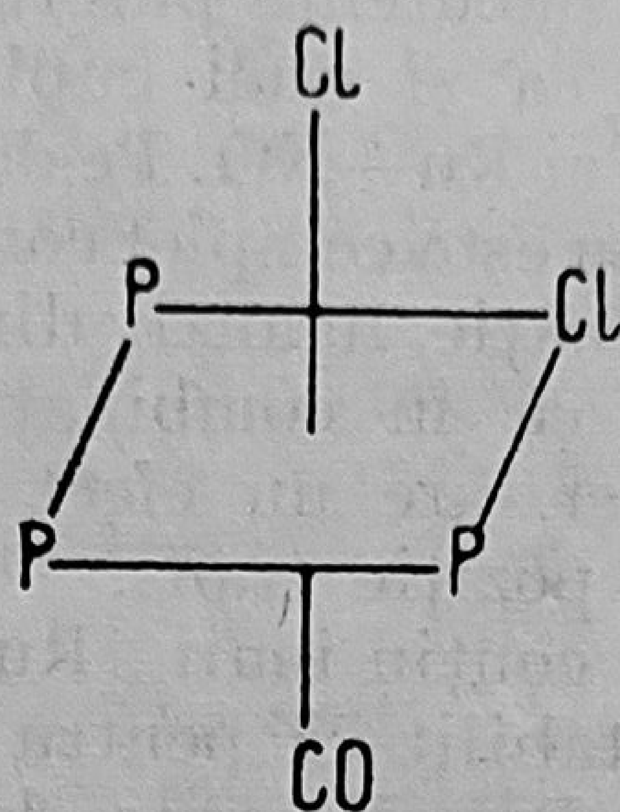
Prezența într-o combinație complexă octaedrică, a doi liganzi asemănători din acest punct de vedere, va împiedica într-o mare măsură o reacție de substituție după un astfel de mecanism, ceea ce ar putea explica efectul trans scăzut al ligandului CO în aceste sisteme.

Pe de altă parte, fosfinele terțiare, care sînt donori σ mult mai buni, decît monoxidul de carbon, determină probabil, polarizări puternice în combinația respectivă.

La rîndul lor aceste polarizări slăbesc într-o măsură mare legătură, Ru—X, pentru ligandul situat în poziție trans, ușurînd astfel substituția.

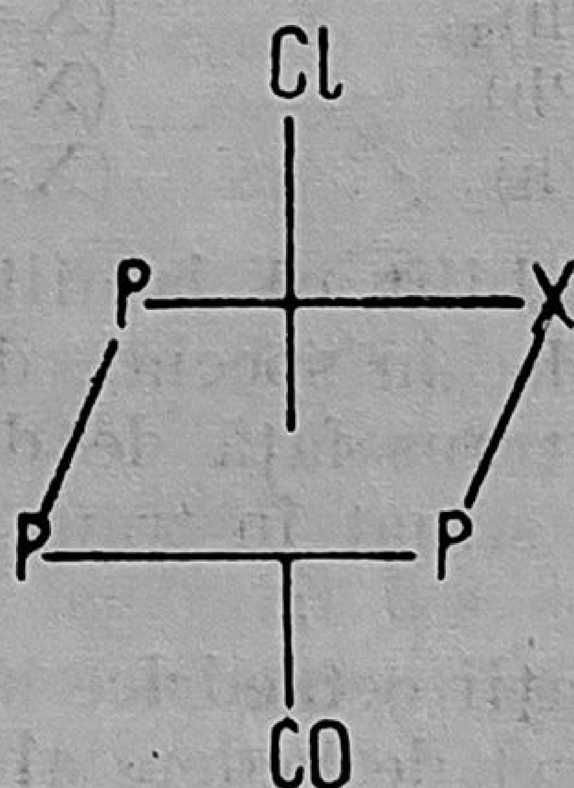
Această interpretare este analogă aceleia pe care o dă teoria lui Grinberg.

Momentul de dipol mare (7,45 D) determinat pentru combinația $[RuCl_2CO(PMe_2Ph)_3]$ cu configurația:



indică o deplasare puternică de electroni de-a lungul coordinatei P→Ru→Cl, proces în urma căruia clorul devine mult mai negativ și mult mai slab legat și în consecință mult mai probabil de a se desprinde ca ion clor.

În spectrul IR al acestei combinații se observă două benzi de absorbție foarte puternice la 288 și 229 cm^{-1}, atribuite frecvenței vibrației de valență ν_{Ru-Cl}. În spectrul IR al combinațiilor de forma $[RuClXCO(PMe_2Ph)_3]$ cu configurația:



se observă o singură bandă atribuită acestei vibrații, situată în funcție de natura ligandului X cis la 288, 283 și 294 cm^{-1}, pentru $X=Br^-, J^-, NO_3^-$.

O valoare așa de mică pentru frecvența vibrației de valență a unei legături clor-metal platinic, ca cea observată în prima combinație (229 cm^{-1}) arată că acest ligand — clorul trans la fosfină — este legat slab.

Valori neobișnuit de joase pentru frecvențele vibrației de valență Pt—Cl au fost găsite de asemenea în combinații ale platinei bivalente, în care ligandul trans față de clor este o fosfină terțiară.

Studiind spectrele de absorbție în domeniul IR îndepărtat ale unor clorocomplecși de iridiu trivalent cu formula generală $[IrXY_2(PR_3)_3]$ (unde X,Y, sau ambii pot fi clor) Jenkins și Shaw [10] au constatat că frecvențele de valență Ir—Cl sînt în mod considerabil sensibile la natura ligandului din poziție trans.

Rezultatele obținute arată că aceste frecvențe sînt un mijloc foarte prețios pentru atribuirea stereochimiei combinațiilor respective, ca și pentru compararea tăriei de legătură Ir—Cl (presupunînd că o descreștere în frecvența vibrațiilor de valență Ir—Cl corespunde la o descreștere a tăriei legăturii).

După valorile frecvențelor vibrației de valență Ir—Cl, combinațiile complexe studiate au fost grupate în trei categorii, care reflectă efectul ligandului situat în trans, și anume: *a*) o frecvență νIr—Cl cuprinsă între 320 și 303 cm^{-1} corespunde combinațiilor în care clorul se găsește în trans față de clor; *b*) o frecvență cuprinsă între 278 și 262 cm^{-1} corespunde combinațiilor în care clorul este trans față de fosfină sau arsină terțiară, iar *c*) o frecvență cuprinsă între 249 și 246 cm^{-1} corespunde combinațiilor în care ligandul în trans este ionul de hidrogen.

Aceste valori arată că hidrogenul ca ligand în trans produce cea mai mare slăbire a legăturii Ir—Cl.

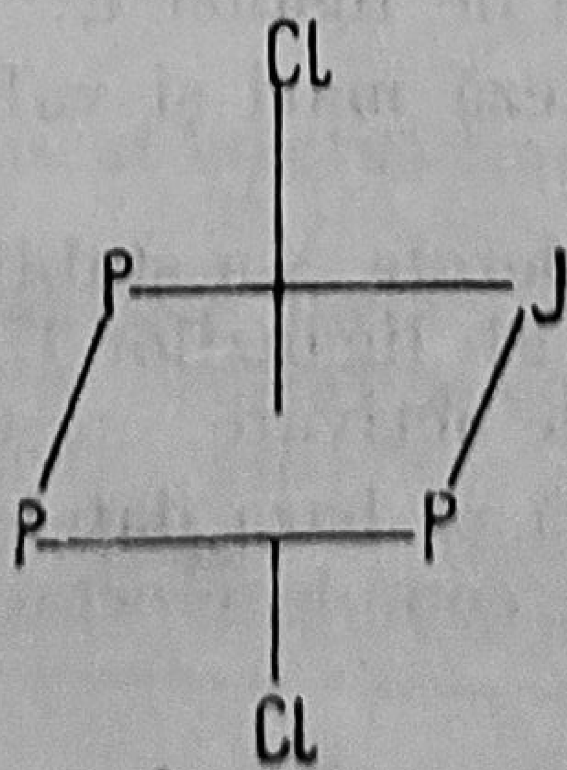
În seria combinațiilor complexe ale platinei bivalente, cea mai joasă frecvență a vibrației de valență Pt—Cl este de asemenea observată pentru sistemul în care ligandul trans este hidrogen. Ca și în cazul acestor combinații, comportarea observată la combinațiile octaedrice ale iridiului trivalent este atribuită unui mecanism inductiv de cedare de electroni prin ligandul hidrogen slab electronegativ. Datorită acestui fapt clorul în poziție trans la hidrogen poartă o sarcină negativă mai mare decît clorul în poziție trans la clor și în consecință legătura pe care aceasta o formează cu ionul metalic central este mai slabă și poate avea o lungime mai mare.

S-a constatat de asemenea că labilitatea acestor combinații de iridiu, față de agenții chimici, crește cu descreșterea frecvenței de valență Ir—Cl. Astfel într-o combinație de forma $[Ir\,H_2\,Cl((PEt_2\,Ph)_3]$, clorul, care se găsește în poziție trans față de hidrogen este ușor înlocuit cu iod, în timp ce pentru înlocuirea cu iod a clorului situat în poziție trans față de alt clor, este necesară o temperatură înaltă și un timp de reacție foarte lung.

O relație asemănătoare între descreșterea frecvenței vibrației de valență Pt—Cl și labilitatea acestui ligand s-a observat și la combinațiile platinei bivalente de forma *trans*-$[Pt\ H\ Cl(P\,Et_3)_2]$.

Fosfinele și arsinele terțiare în poziție trans față de clor determină de asemenea valori mici pentru frecvențele vibrației de valență Ir—Cl și o labilitate mare a acestui ligand.

Astfel, de exemplu, înlocuirea unui ion de clor în combinația *trans*-$[Ir\,Cl_3(P\,Et_3)_3]$ cu iod, pentru a forma:



are loc foarte ușor. Pentru înlocuirea celorlalți doi ioni de clor însă sînt necesare condiții mult mai energice, temperatură mai ridicată, și un timp mai îndelungat de reacție.

Autorii consideră că mecanismul principal care determină slăbirea legăturii Ir—Cl în poziție trans față de astfel de liganzi, este cel pe baza căruia s-a explicat efectul trans mare al ligandului hidrogen, și anume un efect inductiv (fosforul are o electronegativitate asemănătoare hidrogenului). Măsurători de moment de dipol arată că în combinațiile *trans*-$[IrCl_3(PR_3)_3]$ există o deplasare mare de electroni de la fosfor la clorul situat în poziție trans, ceea ce explică momentele de dipol mari (7,0 D) obținute pentru aceste combinații.

a. STUDII CINETICE

Pînă recent studiile asupra cineticii reacțiilor combinațiilor complexe octaedrice în scopul de a obține o măsură cantitativă a efectului trans al liganzilor în astfel de combinații au fost limitate la sistemele Co(III) și Pt(IV).

Din cauza complexității reacțiilor însă — rearanjări stereochimice în cazul combinațiilor de cobalt (III), caracterul catalitic al reacțiilor în cazul combinațiilor de platină (IV) — interpretarea riguroasă a datelor cinetice obținute pentru aceste sisteme a fost dificilă. Datorită acestui fapt, este în general, greu de stabilit pe cale cinetică un efect trans în aceste sisteme. Cu toate acestea pentru o serie de combinații ale rodiului trivalent de forma generală $[Rh\,en_2XY]^{n+}$ s-a constatat că reacțiile se produc fără rearanjări stereochimice și fără efecte catalitice nedorite, ceea ce a permis efectuarea cu succes a unor studii cinetice asupra efectului trans în combinațiile complexe octaedrice.

Determinînd vitezele de substituție ale ligandului X în combinațiile de forma *trans*-$[Rh\,en_2LX]^+$ (unde L și X sînt Cl^-, Br^- sau J^-), Bott și colaboratorii [11] au stabilit că acestea sînt independente de natura și concentrația substituentului, dar depind într-o măsură considerabilă de natura lui L.

În felul acesta din constantele relative de viteză pentru înlocuirea lui X, sau din entalpiile relative de activare, s-au putut aprecia efectele trans cinetice relative pentru o serie de liganzi L.

În general, constante de viteză mari și valori mici ale entalpiei corespund la efecte trans mari.

În seria de combinații considerate, s-a stabilit că pentru cazul în care X este Cl^- sau Br^- efectul trans al liganzilor L, apreciat din constantele de viteză sau entalpiile relative de activare, crește în ordinea $Cl^- < Br^- < J^-$.

Aceasta este ordinea stabilită pe baza datelor cinetice sau a altor determinări atît pentru combinațiile complexe octaedrice cît și pentru cele planpătrate.

4. TEORIILE EFECTULUI TRANS

În funcție de mecanismul pe care se bazează, teoriile care încearcă să interpreteze efectul trans al liganzilor pot fi clasificate în două categorii. Prima cuprinde teoriile în care factorii electrostatici au rolul principal și în care sînt considerate modificările datorite polarizării liganzilor și legăturii covalente σ. În aceste cazuri accentul se pune pe slăbirea legăturii ligandului situat în trans.

În limitele acestei teorii, efectul trans este considerat mai ales ca un efect termodinamic. Cea de-a doua teorie consideră că factorul cel mai important este formarea legăturii π, adică polarizarea ionului metalic prin legătura π dativă. În aceste cazuri, accentul se pune pe stabilitatea crescută a stării de tranziție, în reacțiile de deplasare bimoleculare. De aceea, această teorie presupune că efectul trans poate fi controlat cinetic.

După cum se va arăta în cele ce urmează, această teorie se aplică numai la acea categorie de liganzi care pot forma legături π dative. Pentru combinațiile complexe conținînd astfel de liganzi teoria explică în mod satisfăcător ordinea generală a trans-activităților.

Cu alte cuvinte, liganzii care pot forma legături π, prin acceptare de electroni de la metal, determină viteze mari ale reacțiilor de substituție, prin stabilizarea stării de tranziție, în timp ce liganzii care nu formează legături π, activează poziția trans prin polarizare și legătură σ-covalentă. Hidrogenul, al cărui efect trans este promovat de un mecanism σ, pe de o parte și etilena, al cărei efect trans este promovat de un mecanism π, pe de altă parte, sînt liganzi cu efect trans mare, reprezentanți tipici ai celor două mecanisme propuse pentru explicarea acestui efect.

Există fără îndoială și liganzi al căror efect trans poate fi atribuit într-o măsură mai mare sau mai mică ambelor efecte (cum este cazul ionului J^-); combinarea celor două efecte electronice poate să aibă ca rezultat un efect trans puternic pentru ligandul considerat.

În cele ce urmează vor fi prezentate teoriile efectului trans, în ordinea în care acestea au fost aplicate la interpretarea datelor respective, și anume teoria polarizării, teoria legăturii π și efectul trans σ — care reprezintă de fapt o generalizare a primei teorii.

a. TEORIA POLARIZĂRII

Grinberg a explicat efectul trans al lingazilor pe baza polarizabilității acestora.

Dacă un ion metalic central este înconjurat de patru liganzi identici, dipolii induși de aceștia în ionul central se compensează doi cîte doi, și în consecință dipolul rezultant este zero.

Dacă însă unul dintre liganzi induce un dipol mai puternic, dipolii induși nu se mai compensează, rezultatul fiind un dipol în ionul central. În aceste

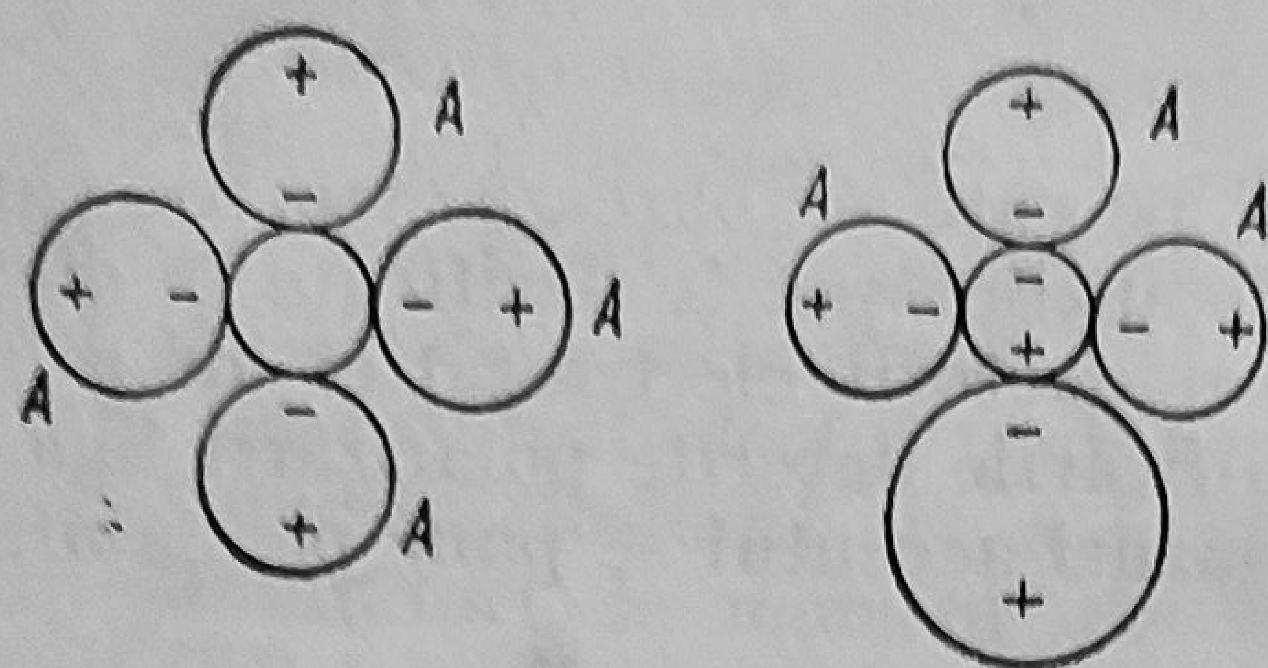


Fig. 34. Reprezentarea schematică a efectului trans, după teoria polarizării:
(a) Distribuția simetrică a sarcinilor în sistemul PtA_4. (b) Distribuția asimetrică a sarcinilor în sistemul PtA_3L, determinată de ligandul L.

condiții, atomul central este polarizat în așa fel încît e mai puțin pozitiv, în direcția opusă față de acest ligand, decît în direcția cis.

Datorită acestui fapt legătura între ionul central și ligandul A situat în trans față de ligandul L va fi mai slabă decît legăturile între ionul central și liganzii A situați în cis față de acesta, și anume cu atît mai slabă cu cît activitatea în trans a ligandului L este mai mare.

În figura de mai sus (fig. 34) se dă o reprezentare schematică a acestei interpretări.

Gruparea trans, față de ligandul L, care este adiacentă la capătul negativ al dipolului indus în ionul metalic central, este astfel labilizată. Aceasta înseamnă că atracția ligandului respectiv de către ionul central este micșorată, legătura devine mai lungă și prin urmare mai slabă — astfel încît eliminarea în trans poate să aibă loc ușor.

Teoria polarizării prevede o contribuție importantă a unui astfel de mecanism, numai dacă ionul metalic central însuși este ușor polarizabil.

Deși în unele cazuri pare să fie o corelație destul de bună între polarizabilitatea unui ligand și efectul trans al acestuia, se constată, cu toate acestea că există și cazuri în care paralelismul prevăzut de această teorie între cele două proprietăți, nu este respectat. Astfel de neconcordanțe se observă, de exemplu, la liganzi ca NO_2^-, CN^- sau molecule nesaturate. Asemenea date arată că interacțiile între liganzi nu pot fi controlate, în toate sistemele, numai de factori electrostatici.

Pe baza unor studii experimentale interesante, Cerneaev și Gellman au observat că liganzii care au un efect trans mare — o serie de molecule nesaturate ca hidrocarburi etilenice, CO, NO — formează de asemenea legăturile cele mai covalente cu ionul metalic central.

Pe baza unor astfel de observații, ei presupun că efectul trans al unui ligand va fi cu atît mai mare cu cît legătura acestuia cu ionul metalic central va fi mai covalentă. Acești liganzi se caracterizează prin electronegativități mici și printr-o tendință pronunțată de a transfera electroni spre ionul metalic central. Caracterul covalent al legăturii metal-ligand,

drept criteriu pentru aprecierea mărimi iefectului trans al diferiţilor liganzi nu a putut fi însă aplicat pe scară mare.

Comparînd liganzi cu efect trans mare, Grinberg a constatat ca o caracteristică generală a acestora, prezenţa proprietăţilor reducătoare.

Reducerea sarcinii pozitive la ionul central ar conduce în mod sigur la o slăbire a legăturilor cu ceilalţi liganzi. Din acest punct de vedere se consideră că efectul trans al unui ligand este cu atît mai mare cu cît, în condiţii practic identice, proprietăţile sale reducătoare sînt mai puternice.

Aceste reprezentări ale efectului trans se reduc în cele din urmă la faptul că grupările legate mai puternic covalent provoacă micşorarea gradului de caracter covalent — sau ceea ce este acelaşi lucru —, mărirea polarităţii legăturii pentru ligandul opus.

Criteriul caracterului covalent al legăturii apare şi în interpretarea dată acestui fenomen de I. K. Sîrkin.

Conform acestei interpretări, labilizarea legăturii dintre atomul central şi ligandul în trans faţă de gruparea trans-activă este provocată de fapt de o întărire a legăturii între atomul central şi liganzii în cis.

b. TEORIA LEGĂTURII π

Deoarece mulţi liganzi, puternic transactivi, cum sînt C_2H_4, PR_3, CO etc. se caracterizează prin proprietatea de a forma legături π, s-a considerat că formarea unor astfel de legături trebuie să aibă un rol important în determinarea efectului trans al liganzilor.

Astfel independent, Chatt şi colaboratorii [12] şi Orgel [13] au propus o interpretare a efectului trans al liganzilor pe baza formării legăturii π.

În această interpretare se porneşte de la ideea ca în combinaţiile complexe plan-pătrate, mecanismul probabil după care au loc reacţiile de substituţie, este un mecanism de tipul S_N2.

Aceasta conduce la concluzia că în astfel de sisteme substituţia ligandului situat în trans faţă de un ligand trans activ poate să apară nu ca o consecinţă a slăbirii legăturii metal-ligand, ci ca o consecinţă a scăderii energiei stării intermediare a „complexului activat“ cu număr de coordinaţie cinci.

Dacă într-o combinaţie complexă plan-pătrată, unul dintre liganzi are o orbitală liberă, capabilă de a forma cu ionul metalic central legături π, poziţia trans faţă de acesta va fi influenţată în mod considerabil.

Pentru ilustrarea acestui efect se foloseşte reprezentarea schematică indicată în figura 35 care reprezintă o secţiune de-a lungul coordinatei L—Pt—X perpendiculară pe planul (xy) al unei combinaţii plan-pătrate, în care ligandul L poate forma legături π. Formarea unei astfel de legături determină deplasarea densităţii electronice în orbitala dxz în direcţia ligandului L. În felul acesta, în direcţia opusă acestui ligand, în vecinătatea lui X, se realizează o reducere a densităţii electronice. Datorită acestui fapt, direcţia

tatea electronică în orbitala d_{yz} să fie puțin deplasată în direcția ligandului L (fig. 36, *a*). Din această cauză în direcția opusă ligandului L, adică în direcția ligandului A, gruparea care se apropie va găsi cele mai favorabile condiții.

Într-adevăr norul electronic ușor deplasat înspre L, se va deplasa încă mai mult sub influența acestui ligand, deplasare posibilă datorită faptului că ligandul din poziția trans are cea mai mare trans activitate dintre liganzii prezenți în combinația considerată, adică este cel mai puternic acceptor π.

În direcția nici unui alt ligand, gruparea care intră nu va găsi aceste condiții favorabile.

Dacă se compară acest caz cu cel considerat anterior în care ligandul se caracteriza printr-o capacitate π-acceptoare puternică se constată următoarele; în acest ultim caz norul electronic este practic total deplasat în direcția ligandului trans activ, încă înainte de apropierea grupei care intră, în timp ce în cazul unui ligand cu trans activitate mică, deplasarea densității electronice are loc în special, în urma interacției cu această grupă.

c. EFECTUL TRANS σ

Vitezele de substituție observate pentru combinațiile *trans*-$[PtCl\,R(PEt_3)_2]$ în care R=H, Me, Ph, ca și pentru alte combinații conținînd astfel de liganzi, indică un efect trans mare al acestora.

Pe de altă parte, datele cinetice obținute pentru combinațiile *cis*-$[PtClR(PEt_3)_2]$ arată că reactivitatea lor, variază foarte puțin cu natura lui R. Acest lucru indică în mod clar natura direcțională a influenței exercitate de liganzi ca H, Me, Ph, influență care trebuie să se manifeste aproape în întregime prin inducție.

Atribuirea — pe baza unor astfel de date experimentale — a unui efect trans foarte mare pentru liganzi ca H^- și alchil a condus la concluzia că pe lîngă interacția π, în promovarea acestui efect, o contribuție importantă au și interacțiile electronice σ.

Deoarece în cazul liganzilor de tipul celor menționați mai sus contribuția legăturii π este neînsemnată, pentru explicarea efectului lor trans mare s-a recurs la legătură covalentă puternică sau polarizare puternică. Transferul de electroni de la acești liganzi la atomul central va avea ca efect labilizarea ligandului situat în trans.

Originea electrostatică a acestui efect reiese de altfel și din descreșterea observată în momentele de dipol în seria de combinații considerată mai sus (de la R=H (4,2 D) la R=Cl (0,0 D.)).

Pe de altă parte, un transfer de sarcină de-a lungul coordonatei H—Pt—X, ar fi de așteptat să conducă la o lungime mai mare pentru legătura metal-ligand trans. Aceste prevederi au fost confirmate experimental. După cum s-a menționat mai sus, în combinația *trans*-$[Pt\,H\,Br(PEt_3)_2]$, lungimea legăturii Pt—Br este mai mare decît suma razelor.

Un efect asemănător reiese și din diferența constatată între lungimea legăturii Pt—Cl în combinațiile *trans*-[$PtCl_2(PEt_3)_2$] (2,32A°) și trans-[Pt H Cl($PEt_2Ph)_2$] (2,42 A°).

Este interensat de menționat că în ultima combinație lungimea legăturii Pt-Cl este aceeași ca și în combinația cis-[Pt $Cl_2(PEt_3)_2$].

Deoarece nici legătura Pt-H, nici legătura Pt-Cl nu au o componentă π importantă, efectul trans mare al hidrogenului — mai mare decît acela al clorului — trebuie să rezulte dintr-un efect σ, adică dintr-un efect inductiv, care pare să fie puternic orientat către poziția trans.

Pe baza integralelor de acoperire metal-ligand calculate, Langfort și Gray [14] au sugerat că efectele σ ale fosfinelor și hidrogenului sînt determinate de acoperirea lor mare cu orbitala 6 $p\sigma$ a platinei.

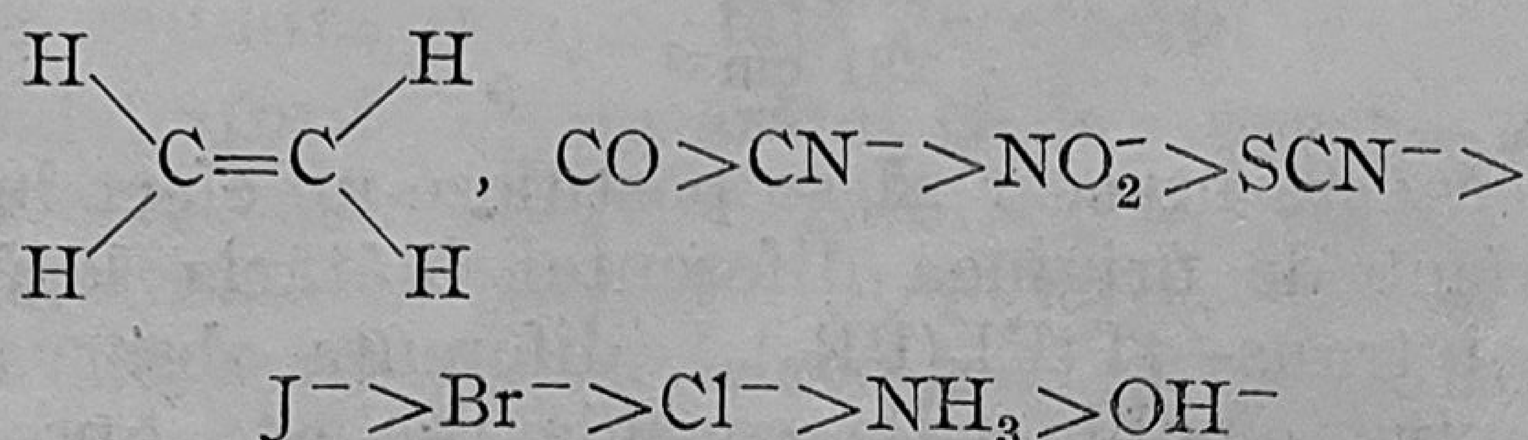
Această acoperire reduce disponibilitatea orbitalei 6$p\sigma$ pentru ligandul situat în trans, și în consencință conduce la slăbirea legăturii acestuia cu ionul metalic central.

Rezultatele unor astfel de calcule, arată că orbitalele de valență disponibile ale liganzilor H^-, PR_3 și Me^- realizează acoperiri neobișnuit de mari cu o orbitală 6 $p\sigma$ a platinei. Datorită acestui fapt autorii consideră că acești liganzi au efecte trans mari și că efectele trans mari ale unor liganzi ca SCN^- și J^- pot fi atribuite de asemenea unor contribuții importante ale efectului σ. După efectele lor σ relative, liganzi pot fi aranjați în următoarea serie:



$$H^- > PR_3 > SCN^- > J^-,\ CH_3,\ CO,\ CN^- > Br^- > Cl^- > NH_3 > OH^-$$

iar după efectele lor π ordinea este:

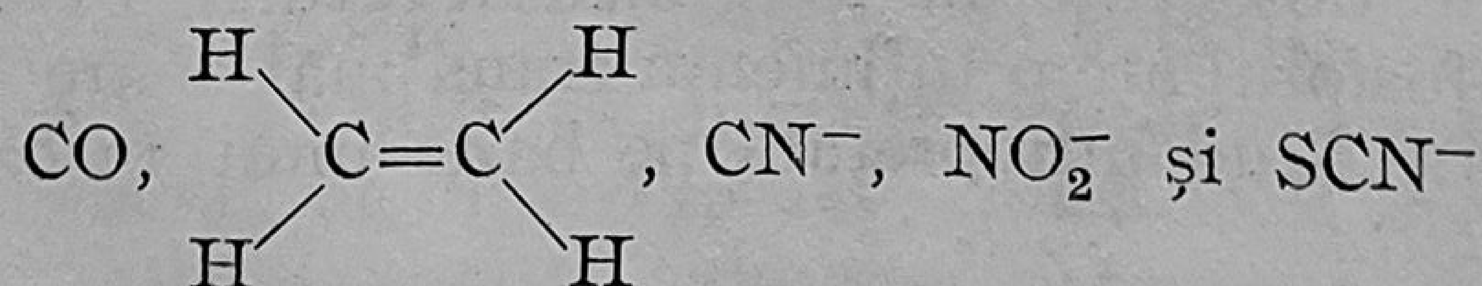


$$H_2C{=}CH_2,\ CO > CN^- > NO_2^- > SCN^- >$$

$$J^- > Br^- > Cl^- > NH_3 > OH^-$$

Pozițiile relative ale liganzilor în prima serie sînt apreciate din valorile integralelor de acoperire $S(6p\sigma, np\sigma)$ între o orbitală 6$p\sigma$ a platinei și orbitalele de valență $p\sigma$ ale ligandului.

În a doua serie, liganzii:



$$CO,\ H_2C{=}CH_2,\ CN^-,\ NO_2^-\ \text{și}\ SCN^-$$

au orbitale moleculare π^* libere suficient de stabile. Pozițiile relative ale acestor liganzi în seria indicată mai sus, au fost apreciate din valorile integralelor de acoperire $S(5d\pi,\pi^*)$.

Pentru liganzii:



$$J^-,\ Br^-,\ Cl^-,\ NH_3,\ OH^-$$

orbitalele π disponibile cele mai joase sînt considerabil mai puțin stabile decît acelea ale liganzilor din prima grupă. Din această cauză, liganzii respectivi sînt caracterizați printr-un efect trans π mai mic. Ordinea indicată pentru descreșterea efectului trans π în această grupă este ordinea apreciată pentru descreșterea stabilității orbitalei π disponibile cea mai joasă a liganzilor considerați.

Pidcock și colaboratorii [15] consideră că efectul σ trebuie să rezulte dintr-o rehibridizare a orbitalelor σ ale platinei, ca urmare a unei schimbări în orbitalele liganzilor, folosite pentru legătura σ.

Astfel de schimbări în hibridizarea orbitalelor atomului central au fost studiate teoretic de Raudic [16] pentru molecule plan-pătrate de simetrie D_{4h} și au fost discutate de Bent [17] în legătură cu efectele inductive în chimia carbonului. Deși aceste rezultate sînt concordante cu punctul de vedere al lui Langford și Gray, autorii menționați examinează mai în detaliu mecanismul efectului σ.

Pentru explicarea mărimilor caracteristice ale izomerilor *cis*- și *trans*-$[PtCl_2(PR_3)_2]$, indicate în tabela de mai jos:

Tabela 27

Unele constante ale izomerilor cis- și trans- $[PtCl_2(PR_3)_2]$

Mărimea	Izomer -cis	Izomer-trans
J(Pt—P)	3508 c/s	2380 c/s
l(Pt—P)	2,25±0,006A°	2,31±0,006 A°
ν(Pt—P)	442 cm^{-1}	419 cm^{-1}
	427 cm^{-1}	
l(Pt—Cl)	2,42A±0,006A°	2,32±0,006A°
ν(Pt—Cl)	303 cm^{-1}	339 cm^{-1}
	281 cm^{-1}	

autorii consideră că este necesar să se postuleze un efect inductiv orientat.

Astfel, independent de originea diferenței în tăria legăturilor Pt-P în combinațiile cis- și trans- $[PtCl_2(PR_3)_2]$, diferența observată în lungimile legăturii Pt-Cl pentru combinațiile considerate este aproape sigur datorită unui efect σ (componenta π a legăturii Pt-Cl este mică). Chiar dacă în combinația *cis*-$[PtCl_2(PR_3)_2]$ atomul de fosfor trans față de clor formează legături π puternice, acest lucru ar avea un efect foarte mic asupra legăturii Pt-Cl, în comparație cu izomerul trans. Autorii ajung la concluzia că schimbările observate în lungimea legăturii Pt-Cl sînt în concordanță cu ideia ca fosforul are o influiență trans mai mare decît clorul, diferența în comportare fiind intrepretată pe baza unui mecanism care presupune legătura σ.

Dacă astfel de interacții au loc, nu este necesar să se recurgă la formarea legăturii π pentru a explica diferențele observate în lungimile legăturilor în cele două combinații considerate.

Deoarece toate datele referitoare la combinațiile *cis*-și *trans*-$[PtCl_2(PR_3)_2]$ pot fi explicate pe baza unor efecte inductive, este probabil ca aceste efecte să aibă o contribuție importantă la efectul trans mare al fosforului.

Rezultatele obținute din datele de r.m.n. arată că schimbarea ligandului halogen produce modificări relativ mici în componenta S a legăturilor Pt-P și că efectul nu este direcțional. Ordinea în care variază constantele de cuplare $J_{Cl} > J_{Br} > J_{J}$ indică în același timp ordinea tăriei legăturii Pt-P. Deși aceasta este ordinea trans activităților, datele obținute prin r.m.n. par să indice că ordinea efectului trans, poate fi atribuită mai ales factorilor care implică formarea complexului activat.

5. EFECTUL CIS

Datele cinetice existente indică — așa cum s-a menționat mai sus — o depedență considerabilă a vitezei reacțiilor de substituție de natura ligandului trans față de gruparea care este substituită, și numai un efect foarte mic al liganzilor cis.

Grinberg a observat că piridina reacționează ceva mai ușor cu $[Pt\ py\ Cl_3]^-$ decît cu $[Pt\ NH_3Cl_3]^-$ și de asemenea mai ușor cu $[Pt\ (NH_3Cl)(NO_2Cl)]^-$ decît cu $[Pt\ (NH_3NO_2)(NO_2Cl)]^-$. Deși efectele sînt mici, rezultatele indicate conduc la următoarea serie a efectului cis $py > NH_3 > NO_2^-$.

Deoarece pentru liganzii considerați, aceasta este ordinea inversă a efectului lor trans, s-a presupus că ligandul care are un efect trans mare poate avea un efect cis mic. Cu toate acestea, o astfel de generalizare nu este întotdeauna valabilă. Pe baza datelor cinetice referitoare la diverse sisteme, Langford și Gray [14] ajung la concluzia că efectele cis sînt, în general, mici și nu urmează o anumită ordine, față de efectul trans.

Trucker și colaboratorii [18] au arătat că în sistemele în care liganzii care se compară au efecte trans aproape egale, efectul cis are o contribuție mai importantă la determinarea anumitor proprietăți decît efectul trans. Astfel, de exemplu, din datele referitoare la reacțiile de substituție în combinațiile complexe ale platinei bivalente s-a stabilit că diferența în efectele cis ale liganzilor NH_3 și Cl^- ($NH_3 > Cl$) este mai mare decît diferența în efectele lor trans ($Cl^- > NH_3$).

Din această cauză în astfel de sisteme liganzii cis devin determinanți ai vitezelor relative de substituție.

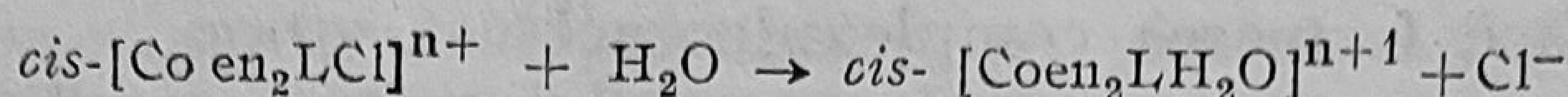
Datele existente referitoare la reacțiile de substituție ale combinațiilor complexe octaedrice au stabilit că în aceste sisteme efectul trans exercitat de liganzi este, în general, de importanță mai mică decît în combinațiile plan-pătrate. Mai mult în combinațiile complexe octaedrice, în special în cazurile în care orbitalele $d\,\pi$ ale ionului metalic au o contribuție importantă la determinarea grupării labile, poate fi anticipat un efect cis.

Pentru combinațiile complexe ale cobaltului trivalent s-a observat, că anumite tipuri de liganzi au o influență mult mai mare asupra vitezei reacțiilor de substituție cînd se găsesc în poziție cis. Acest lucru reiese

deosebit de clar dacă se compară vitezele de hidroliză ale combinației cis-$[Co\,en_2LCl]^{n+}$ cu acelea ale combinației trans corespunzătoare.

Tabela 28

Vitezele de hidroliză ale combinației cis-$[Co\,en_2LCl]^{n+}$ (la 25°C)



$$cis\text{-}[Co\,en_2LCl]^{n+} + H_2O \rightarrow cis\text{-}[Co\,en_2LH_2O]^{n+1} + Cl^-$$

L	k, s^{-1}	Ea, kcal
OH^-	$1{,}3\cdot10^{-2}$	22,1
N_3^-	$2{,}5\cdot10^{-4}$	22,0
Cl^-	$2{,}4\cdot10^{-4}$	20,8
NO_2^-	$1{,}1\cdot10^{-4}$	22,3
NCS^-	$1{,}1\cdot10^{-5}$	20,8
NH_3	$5{,}0\cdot10^{-7}$	23,0

Tabela 29

Cinetica și stereochimia reacției trans-$[Co\,en_2LCl]^{n+} + H_2O \rightarrow [Co\,en_2LH_2O]^{n+1} + Cl^-$

L	k, s^{-1}	Ea kcal	Produs cis %
OH^-	$1{,}4\cdot10^{-3}$	27,7	75
NO_2^-	$1{,}0\cdot10^{-3}$	21,5	0
N_3^-	$2{,}4\cdot10^{-4}$	23,1	20
Cl^-	$3{,}2\cdot10^{-5}$	24,1	35
NH_3	$4{,}0\cdot10^{-7}$	23,6	0
NCS^-	$5{,}0\cdot10^{-8}$	30,0	50–70

După cum reiese din datele referitoare la ultima reacție, pentru combinațiile în care L este NO_2^- sau NH_3, produsul reacției este acvo-derivatul trans, în timp ce pentru celelalte combinații produsul reacției este un amestec de izomeri cis și trans.

Din comportarea datelor prezentate în aceste tabele reiese că izomerul cis reacționează mult mai ușor decît izomerul trans, ceea ce indică predominarea efectului cis.

Pentru liganzii considerați, ordinea efectului cis este $OH^- > N_3^- \sim Cl^- > NCS^-$. Acestia sînt liganzi care fie că au disponibilă, fie că pot face disponibilă o pereche suplimentară de electroni p.

Efectul cis al liganzilor a fost explicat pe baza formării legăturii π, care stabilizează complexul intermediar activ [19].

Dacă într-o combinație complexă de forma $[Co\,A_4\,L\,X]$, ligandul L este situat în poziție cis față de ligandul care este substituit (fig.37) într-un complex activat pentacoordinat, cu structură piramidă tetragonală, orbitala p ocupată a ligandului L, poate interacționa cu o orbitală p vacantă a ionului metalic central sau cu o orbitală hibridă d^2sp^3 a acestuia.

Un astfel de proces necesită o rearanjare mică, și în consecință se poate prevedea — pentru produsul care se obține — menținerea configurației.

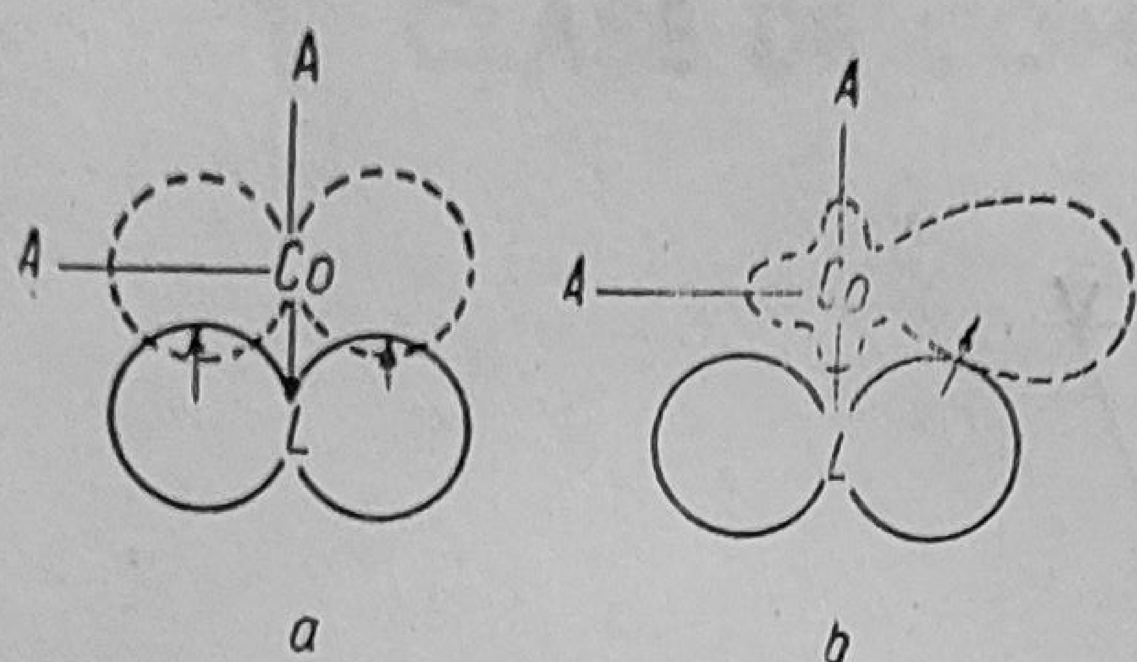


Fig. 37. Schema efectului cis:
(a) Acoperirea orbitalei p ocupată a ligandului L, cu orbitala p vacantă: (b) cu orbitala hibridă d^2sp^3, a ionului central, într-un complex activat, pentacoordinat, cu structură piramidă tetragonală.

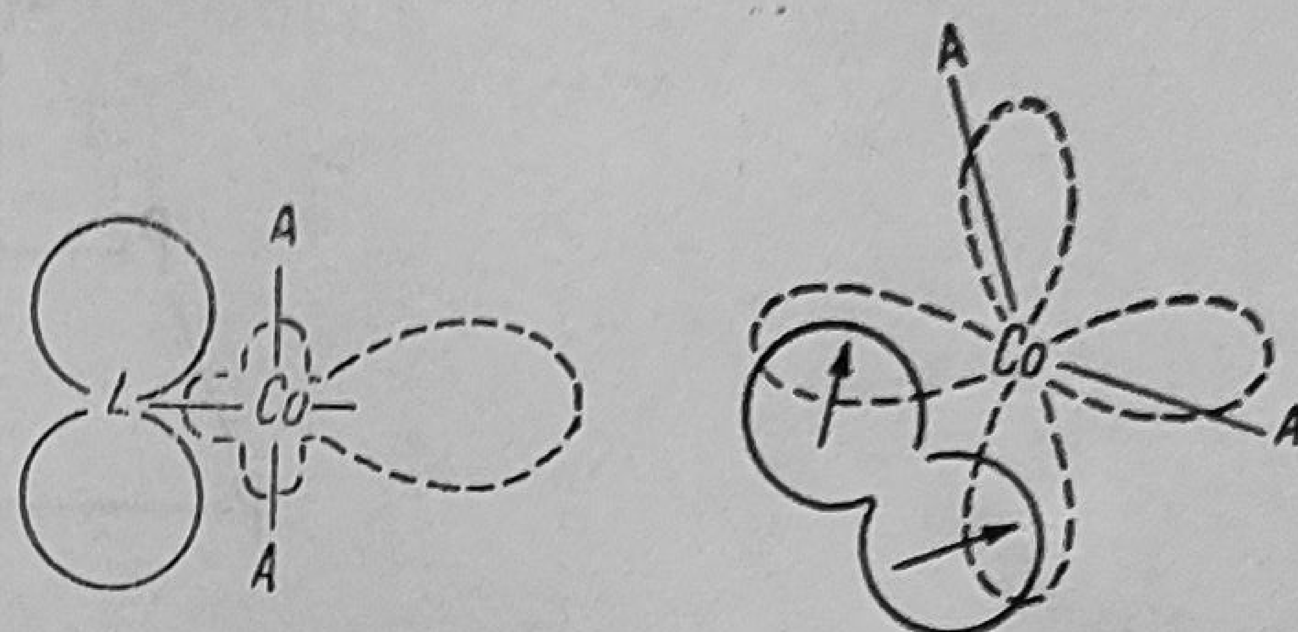


Fig. 38. Ligandul L situat în trans față de ligandul care este substituit:
(a) Absența acoperirii între orbitala p a ligandului L și orbitala hibridă vacantă d^2sp^3 a cobaltului, în complexul pentacoordinat cu structură piramidă tetragonală. (b) Acoperirea cu orbitala vacantă $d_{x^2-y^2}$, în urma unei rearanjări.

Dacă ligandul L se găsește în trans față de ligandul care este substituit (fig. 38), reacția are loc mai încet datorită faptului că — fără o anumită rearanjare spațială — ligandul L nu mai poate stabiliza complexul activat. Printr-o rearanjare la o structură bipiramidă trigonală, orbitala $d_{x^2-y^2}$ vacantă devine disponibilă pentru formarea unei legături π cu orbitala p a ligandului L (fig.38, *b*). Pe baza unui astfel de mecanism se poate prevedea că în urma reacției de substituție izomerul trans poate da un amestec de produși cis și trans, ceea ce s-a constatat experimental.

Altă serie de combinații complexe în care s-a pus în evidență un efect cis al liganzilor sînt compușii nitrosil ai ruteniului.

Un astfel de efect reiese în mod clar dacă se compară frecvențele vibrațiilor de valență indicate în tabela de mai jos, pentru combinațiile trans-hidroxo-nitrosil cu liganzi cis diferiți:

Tabela 30

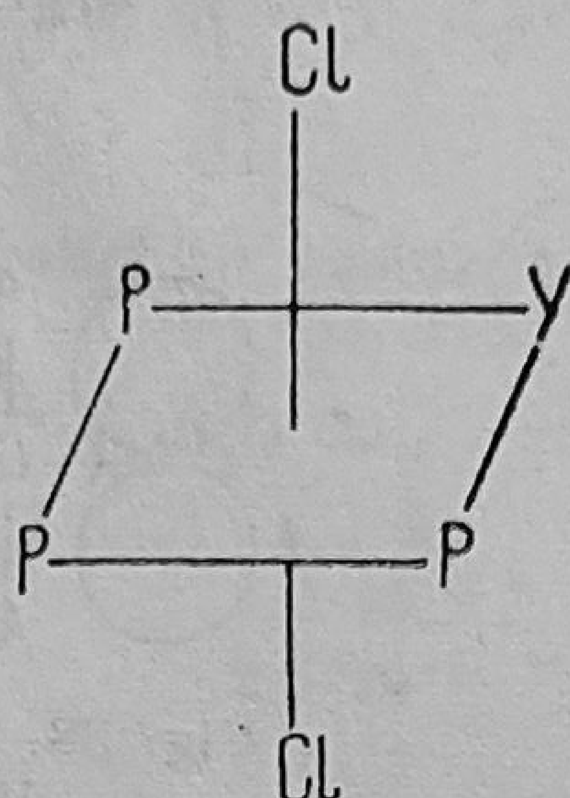
Efectul cis asupra frecvențelor nitrosil

Combinația	νRu—OH cm^{-1}	νRu—NO cm^{-1}	νN—O cm^{-1}
$Na_2[Ru(NO)(NO_2)_4OH]\cdot 2\,H_2O$	588	638	1893
$[RuNO(NH_3)_4OH]Cl_2$	565	628	1834
$Ag_2[RuNOCl_4OH]$	519	600	1883

Aceste date arată că liganzii situați în cis au un efect foarte mare asupra tuturor acestor frecvențe de valență. Chiar dacă această influență este mai mică decît aceea observată pentru liganzii situați în trans, este totuși mult prea mare pentru a fi ignorată complet, ca în cazul combinațiilor complexe plan-pătrate.

Din datele obținute pentru această serie de combinații este destul de dificilă formularea unor reguli generale ale efectului cis.

În combinațiile complexe de tipul $[Ir\ Y\ Cl_2(PMe_2Ph)_3]$ cu configurația:



efectul liganzilor cis asupra frecvențelor de valență Ir-Cl sînt, în general, mici. Astfel, pentru $Y=Cl^-$, H^+, Br^-, J^-, SCN^-, sau CN^- valorile frecvenței ν Ir—Cl sînt 315, 313, 314, 317, 315 și 315 cm^{-1}.

Liganzii neutri — fosfină sau arsină — în poziții cis au, de asemenea, un efect mic asupra frecvențelor vibrației de valență Ir—Cl.

Basolo, F. și Pearson, R. G. *Progress in Inorganic Chemistry*, Edited by Cotton F. A., vol. 4, p. 381, 1962.
[1] Clocking, F și Hooton, K. A. *Chem. Comm.*, 19, 218 (1966).
[2] Chatt, J., Eabron, C. și Ibekwe, S. *Chem. Comm.*, 19, 700 (1966).
[3] Grinberg, A. A. și Nikolskaia, L. E. *Z. Priklad. Khim.*, 22 542, (1949)· 24, 893, (1951)
[4] Basolo, F., Chatt, J., Gray, H. B., Pearson, R. G. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1961), 2207.
[5] Chatt, J. și Hayter, R. H. *J. Chem. Soc.* (1961), 2605.
[6] Sinitsyn, N. M. și Zvyagintsev, O. E. *Dolk. Akad. Nauk.* S.S.S.R., 145, 109, (1962).
[7] Mercur, E. E., McAllister, W. A. și Durig, J. R. *Inorg. Chem.*, 5, 1881, (1966).
[8] During, J. R. *Spectrochim. Acta*, 22, 1091, (1966).
[9] Jenkins, M. Lupin, M. S. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* (1966), 1787.
[10] Jenkins, M. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* (1965), 6789.
[11] Bott, H. L., Bounsall, E. J. și Pöe, A. J. *J. Chem. Soc.* (1966), 1275.
[12] Chatt, J., Duncanson, L. A. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1955), 4456.
[13] Orgel, L. E. *Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 137, (1956).
[14] Langfort, C. H. și Gray, H. B. *Ligand substitution Processes*, 1965, p. 27.
[15] Pideock, A., Richards, R. E. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, (1966), 1707.
[16] Raudic, M. *J. Chem. Phys.*, 36, 3278, (1962).
[17] Bent, H. A. *Chem. Rev.* 61, 275, (1961).
[18] Tucker, M. A., Colvin, C. B. și Martin, D. S. *Inorg. Chem.* 3, 1373, (1964).
[19] Pearson, R. G. și Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4878, (1965).

PARTEA A PATRA

CLASE DE COMBINAŢII COMPLEXE

Capitolul 14

CHELAȚI METALICI

1. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI CU ATOM DONOR OXIGEN

Dintre liganzii bidentați cu atomi donori oxigen ale căror combinații complexe au fost bine caracterizate pot fi menționați oxianionul care formează cicluri de patru membri, acizi dicarboxilici, ca acidul oxalic, care formează cicluri chelate de cinci membri sau acidul malonic care formează combinații complexe bine definite cu cicluri chelate de șase membri, β-dicetone, acizi α-hidroxicarboxilici, ca acidul salicilic sau acizii carboxilici alifatici ca acidul glicolic și lactic, difenoli ca pirocatechina, salicilaldehida și dioli sau polioli.

Dintre aceste clase de combinații complexe în cele ce urmează vor fi discutate combinațiile conținînd oxianioni bidentați și β-dicetone, alegere justificată de interesul deosebit pe care îl prezintă aceste categorii de combinații chelate.

A. COMBINAȚII COMPLEXE CU OXIANIONI

Pentru oxianioni, ca : CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-} etc. proprietatea de a funcționa ca liganzi bidentați a fost stabilită prin izolarea și caracterizarea unui număr suficient de mare de combinații complexe, dintre care, acelea conținînd ionul carbonat, ca: $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$, $[Co\ en_2CO_3]^+$, $[M(CO_3)_2]^{2-}$ (M=Co, Ni, Cu), $[Co(CO_3)_3]^{3-}$, sînt cele mai numeroase. Lucrările efectuate în ultima vreme au arătat că proprietatea de a funcționa ca liganzi bidentați se întîlnește și la alți oxianioni, și anume: ClO_4^-, NO_3^- și NO_2^-. În cele ce urmează vor fi descrise cîteva din combinațiile care conțin acești ultimi anioni ca și metoda folosită în atribuirea modului lor de coordinare.

Datorită numărului redus de combinații complexe, conținînd ionul perclorat coordinat, pînă nu de mult, acest ion era considerat ca un ligand foarte slab. Acest lucru justifica folosirea, în general, a percloraților, ca săruri ale metalelor, atît în sinteza combinațiilor complexe cît și în diver-

Ca și în cazul altor oxianioni, atribuirea modului de coordinare ale ionului NO_3^- se poate face pe baza datelor spectrale IR.

Spectrul de vibrație al ionului azotat (de simetrie D_{3h}), în compușii ionici, prezintă trei benzi de absorbție, dintre care două dublu degenerate. Al patrulea mod de vibrație al acestui ion, în mod normal inactiv în IR, poate deveni uneori slab activ datorită interacțiilor de rețea.

La coordinarea acestui ion ca ligand monodentat, simetria lui devine C_{2v}, condiții în care, pe de o parte toate benzile devin active, iar pe de altă parte apar deplasări în pozițiile benzilor și se ridică degenerarea celor două benzi, ale ionului liber.

Coordinarea ionului NO_3^-, ca ligand bidentat, menține simetria C_{2v}, dar determină modificări în poziția benzilor, față de combinațiile în care acest ion funcționează ca ligand monodentat.

După cum se știe, ionul NO_2^- se poate coordina la un ion metalic central într-o varietate de moduri. Ca ligand monodentat, el se poate lega fie prin atomul de azot, formînd nitro-combinații, fie printr-un atom de oxigen, formînd nitrito-combinații, mai puțin obișnuite. Acest ion poate funcționa de asemenea, ca o grupare în punte ca, de exemplu, în combinația $[(n\text{-}C_4H_9)_3P)_2Pd_2(NO_2)_4]$ [7], atomii donori fiind azotul și unul din atomii de oxigen.

Goodgame și Hitchman [8] au preparat o serie de combinații de tipul $ML_2(NO_2)_2$, unde M=Co(II) sau Ni(II), iar L este un ligand neutru, în care ionul NO_2^- pare să fie legat într-un mod diferit, și anume ca ligand bidentat.

Spectrele electronice ale combinațiilor $CoL_2(NO_2)_2$ — unde L este $(C_6H_5)_3PO$ și $(C_6H_5)_3AsO$ — în stare solidă sînt foarte asemănătoare atît din punct de vedere al poziției cît și al intensității benzilor, acelora ale combinațiilor analoge, conținînd ionul NO_3^-. Această asemănare mare arată că atît într-un caz cît și în celălalt cîmpul liganzilor este practic același și prin urmare în combinațiile conținînd ionul NO_2^-, atomul central este înconjurat de un octaedru distorsionat de atomi de oxigen. Că această coordinare nu este realizată prin legarea ionului NO_2^- în punte, ci prin chelare, reiese în primul rînd din determinările de greutate moleculară, care arată că ambele combinații sînt monomeri, iar în al doilea rînd din datele spectrale IR.

După cum se știe coordinarea ionului NO_2^- prin azot sau prin oxigen (v. Izomeria de legătură) determină modificări în spectrul de vibrație al acestui ion, modificări care pot fi folosite în atribuirea modului de coordinare.

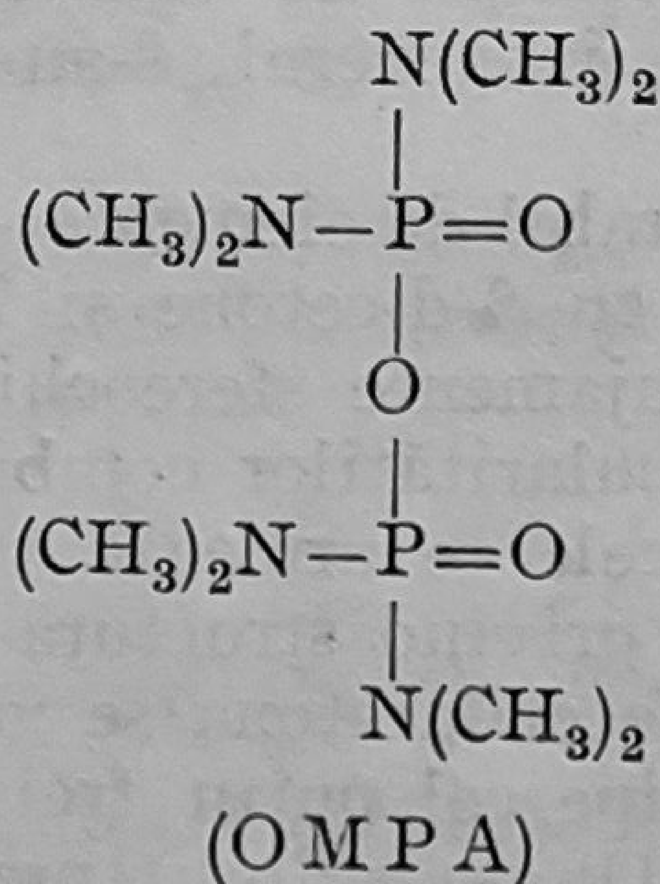
În combinațiile de cobalt indicate mai sus, valorile celor două frecvențe ale vibrației de valență N-O asimetrică (ν_{as}) și simetrică (ν_s) sînt ambele sub valorile corespunzătoare pentru ionul liber. Acest lucru și în special scăderea observată în valoarea frecvenței ν_{as} arată că în aceste combinații, anionii NO_2^- sînt coordinați într-un mod foarte diferit față de acela din

alte combinații. Mai mult, valorile acestor frecvențe sînt în concordanță cu coordinarea acestui ion ca ligand bidentat.

De altfel, spectrele acestor combinații sînt foarte asemănătoare cu acelea ale combinațiilor de forma Ni $L_2(NO_3)_2$, unde L este 2,3- 2,4- și 2,5-lutidina, în care se presupune că ionul NO_3^- funcționează ca ligand bidentat [9].

Posibilitatea acestui ion de a funcționa ca ligand bidentat a fost stabilită recent de aceiași autori [10] într-o serie de ioni complecși de forma $[M(NO_2)_4]^{2-}$ (v. combinațiile complexe cu număr de coordinație mai mare ca șase).

Un alt ligand bidentat, cu atomi donori oxigen, care formează combinații complexe atît cu ioni ai metalelor tranziționale cît și netranziționale este octametil-piro-fosfor amida (OMPA), în care sînt disponibile pentru coordinarea grupările donoare P=O.



(OMPA)

Prin coordinare, OMPA formează cicluri de șase membri, care conțin numai fosfor, oxigen și ionul metalic.

Aceeași structură a ciclului chelat este prevăzută și pentru combinațiile conținînd ca ligand anionul pirofosfat. Cu toate acestea, combinații complexe bine definite conținînd acest anion sînt dificil de izolat, cele mai multe date existente se referă la măsurători efectuate asupra soluțiilor lor apoase.

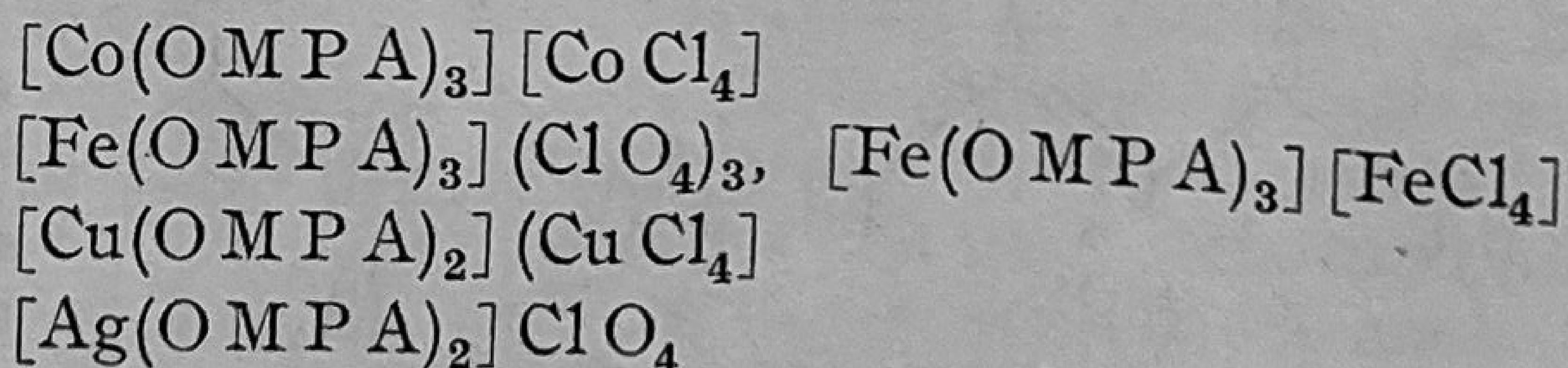
Spre deosebire de ionul pirofosfat, OMPA poate funcționa ca ligand bidentat neutru, cu cele două grupări donoare mult mai bazice, decît acelea ale anionului pirofosfat..

Folosind acest ligand, Joesten și Nykerk [11] au preparat o serie de combinații complexe de tipul:



$$[M^{II}(OMPA)_3](ClO_4)_2 \quad M^{II}=Co,\ Ni,\ Zn,\ Hg,\ Cu$$

ca și combinațiile:



$$[Co(OMPA)_3]\,[CoCl_4]$$
$$[Fe(OMPA)_3]\,(ClO_4)_3, \quad [Fe(OMPA)_3]\,[FeCl_4]$$
$$[Cu(OMPA)_2]\,(CuCl_4]$$
$$[Ag(OMPA)_2]\,ClO_4$$

Popp și Joesten [12] au preparat, de asemenea, o serie de combinații complexe conținînd acest ligand, în care drept ion metalic central func-

ționează metale alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiu, plumb, cadmiu și stibiu. Combinațiile obținute au fost caracterizate prin spectrele lor IR, determinări de conductibilitate electrică și raze X. Structura chelată a acestui ligand în combinațiile studiate poate fi stabilită din examinarea spectrelor lor IR.

Interesantă este izolarea combinațiilor complexe ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase care se înscriu printre puținele combinații stabile ale acestor elemente.

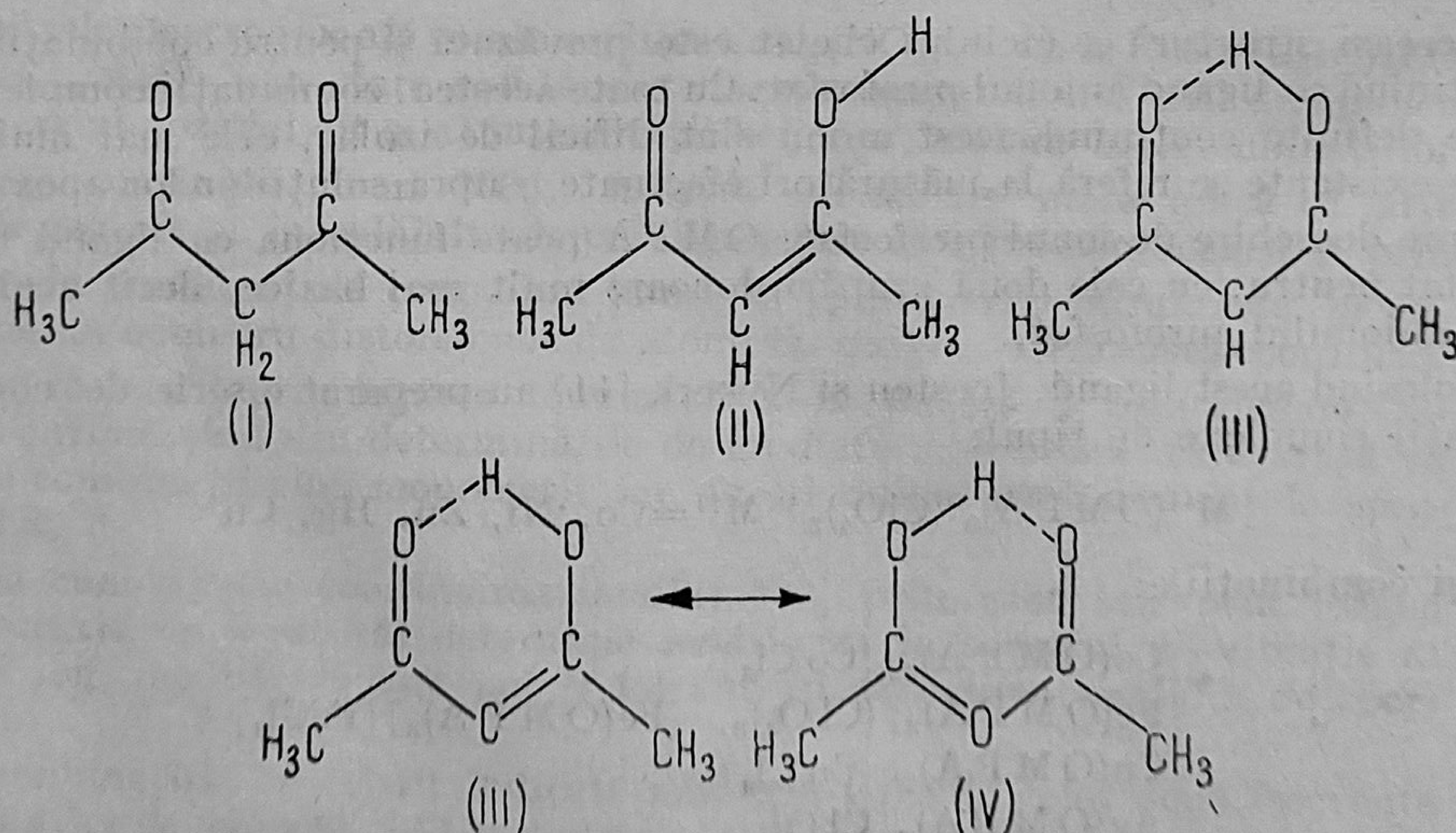
b. COMBINAȚII COMPLEXE CU β-DICETONE

Acetilacetona — cea mai simplă β-dicetonă — a fost primul agent de chelare, întrebuințat de Werner. De atunci, acetilacetona în particular și β-dicetonele, în general, s-au dovedit liganzi cu multiple posibilități de coordinare.

De altfel un număr considerabil de elemente — metale și nemetale — formează combinații complexe cu β-dicetone și în multe cazuri aceste combinații sînt exemple de aranjamente stereochimice interesante.

Pentru interpretarea particularităților combinațiilor complexe conținînd ca ligand acetilacetona, în cele ce urmează vor fi făcute în primul rînd cîteva considerații generale, privind structura acestei molecule.

La temperatura ordinară, acetilacetona se găsește într-un echilibru tautomer, la care pot să participe cel puțin trei forme moleculare (I—III). Pe baza datelor spectrale IR s-a stabilit prezența unei structuri chelate conjugate, care manifestă rezonanță între formele III și IV și în același timp prezența unei cantități mici de forma:



I, care conține grupări carbonil normale.

Pe baza acelorași date spectrale, s-a stabilit, de asemenea, că modificația II reprezintă o structură mai puțin probabilă.

Spectrul de rezonanţă protonică al substanţei în stare pură este în concordanţă cu datele IR obţinute.

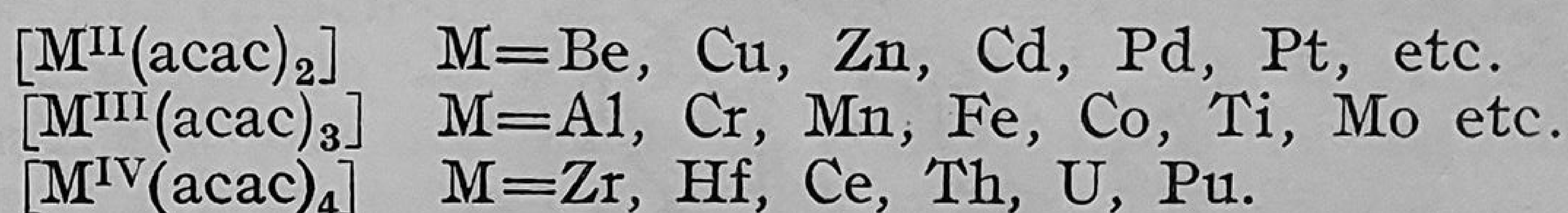
Funcţionînd ca liganzi bidentaţi, β-dicetonele formează cicluri chelate de şase membri.

Astfel, acetilacetona, acacH=2,4-pentandiona, $CH_3COCH_2COCH_3$, se comportă ca un acid; pierzînd un proton, ea formează anionul $acac^-$ ($pk=9$) care este unul dintre liganzii cu cele mai multe posibilităţi de coordinare cunoscuţi.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva din cele mai reprezentative tipuri de combinaţii complexe conţinînd ca liganzi β-dicetone şi vor fi discutate proprietăţile lor cele mai caracteristice.

Combinaţii complexe cu acetilacetona

Cele mai multe combinaţii complexe conţinînd ca ligand acetilacetona sînt molecule neutre, adevăraţi „complecşi interni", care aparţin următoarelor tipuri generale:



$[M^{II}(acac)_2]$ M=Be, Cu, Zn, Cd, Pd, Pt, etc.
$[M^{III}(acac)_3]$ M=Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ti, Mo etc.
$[M^{IV}(acac)_4]$ M=Zr, Hf, Ce, Th, U, Pu.

În unele cazuri însă combinaţiile complexe cu acetilacetona sînt cationi sau anioni complecşi. Astfel, spre deosebire de elementele mai grele ca zirconiu, ceriu şi toriu, care pot prezenta în combinaţiile lor complexe numărul de coordinaţie opt, siliciul şi titanul tetravalent, al căror număr de coordinaţie maxim este şase nu pot forma acetilacetonaţi neutri de tipul $[M(acac)_4]$ ci formează cationi complecşi de forma $[M(acac)_3]^+$. O comportare asemănătoare se întîlneşte şi la borul trivalent care formează complexul cationic $[B(acac)_2]^+$.

În alte cazuri însă acetilacetonaţii metalici sînt anioni complecşi. Astfel pe lîngă combinaţiile neutre de tipul $[Ln(acac)_3]$ (unde Ln reprezintă ionul trivalent al unui element din grupa lantanidelor) aceste elemente pot forma şi combinaţii de tip anionic, şi anume $[Ln(acac)_4]^-$.

Acetilacetonaţii metalici sînt, în general, combinaţii uşor de preparat, multe sînt uşor solubile în solvenţi organici şi sînt suficient de stabile încît pot fi distilate sau vaporizate.

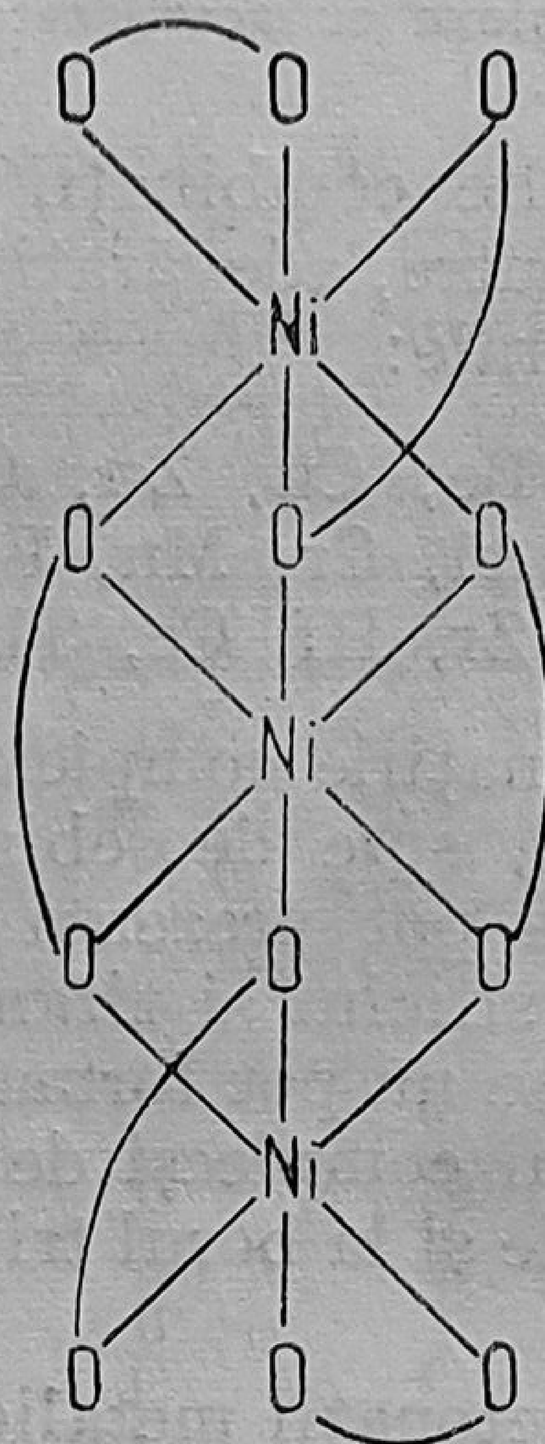
În acetilacetonaţii metalelor bivalente, cu număr de coordinaţie patru, se realizează fie un aranjament tetraedric al atomilor de oxigen, fie unul plan-pătrat. Cristalografic au fost observate configuraţii de ambele tipuri. Astfel, acetilacetonatul de beriliu are o structură tetraedrică, în timp ce combinaţiile de cupru, paladiu şi platină au o structură plan-pătrată.

Prin analiză structurală cu raze X s-a stabilit că unele combinaţii care corespund formulei generale $[M(acac)_2]$ prezintă — în urma unui proces de asociere intermoleculară — o structură polimeră atît în stare solidă cît şi în soluţie.

Lucrările efectuate în acest sens au stabilit că în combinațiile complexe cu β-dicetone, un astfel de proces de asociere poate să apară în cazurile în care prin formarea combinațiilor cu structură tetracoordinată, capacitatea de coordinare a metalului central nu e saturată și cînd cerințele sterice ale liganzilor permit această asociere.

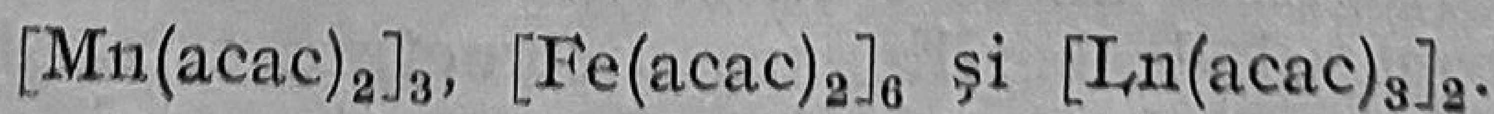
O structură polimeră de trimer, respectiv tetramer s-a stabilit pe cale cristalografică pentru combinațiile de nichel și cobalt bivalent $[Ni(acac)_2]_3$ și $[Co(acac)_2]_4$.

Datele structurale obținute arată că în trimerul $[Ni(acac)_2]_3$ șase din cele 12 grupe carbonil sînt legate, în același timp de doi ioni de nichel, în așa mod încît fiecare ion metalic este înconjurat de un octaedru distorsionat de atomi de oxigen, cum se indică în figura de mai jos [13].



Combinația își menține structura de trimer și în diverși solvenți, dar la temperaturi ridicate, în solvenți cu puncte de fierbere înalte — ca difenil metan — se formează reversibil o specie monomeră de culoare roșie, tip spin-jos, care corespunde formulei $[Ni(acac)_2]$. Un studiu de difracție a electronilor, efectuat asupra monomerului, în stare de vapori, indică o configurație aproximativ plan-pătrată.

Determinări de greutate moleculară indică o asociere intermoleculară și pentru ale combinații și anume:



$$[Mn(acac)_2]_3,\ [Fe(acac)_2]_6 \text{ și } [Ln(acac)_3]_2.$$

Combinațiile cu structură hexacoordinată, avînd formula generală $[M(acac)_3]$, au o simetrie trigonală D_3 și pot fi rezolvate în enantiomeri, comportare asemănătoare celorlalte combinații complexe hexacoordinate cu liganzi bidentați.

În combinaţiile care nu prezintă instabilitate Jahn-Teller, cum sînt $[Cr(acac)_3]$ şi $[Co(acac)_3]$ devierea trigonală de la simetria octaedrică este foarte mică, în timp ce în combinaţia $[Mn(acac)_3]$ se constată o distorsiune puternică.

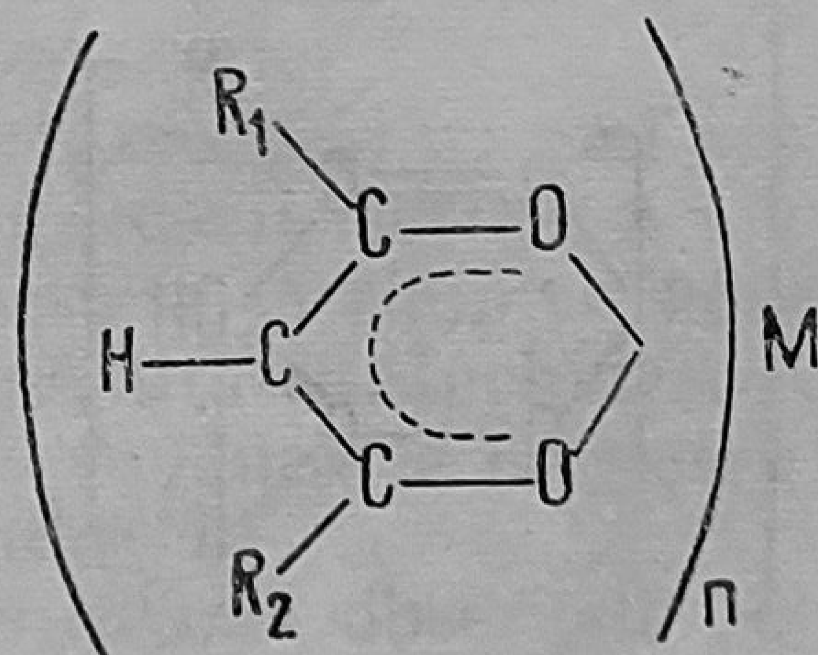
În combinaţiile cu formula generală $[M(acac)_4]$, ionul metalic central realizează un număr de coordinaţie opt. Pentru unele din aceste combinaţii s-a stabilit o structură de tip antiprismă.

Combinaţii complexe cu alte β-dicetone

Pe lîngă combinaţiile cu acetilacetona, care sînt cele mai numeroase şi care au fost mult studiate, cercetările efectuate în ultima vreme au condus, la prepararea şi caracterizarea unui număr mare de combinaţii, cu alte β-dicetone, cu formula generală $R_1CO\,CH_2CO\,R_2$. Studiul proprietăţilor acestor combinaţii a permis o serie de aprecieri asupra efectelor inductive şi consecinţelor stereochimice ale substituţiei radicalilor metil în acetilacetonă ca şi efectul substituţiei la grupa metilen centrală a acestei molecule asupra capacităţii de coordinare a liganzilor respectivi.

Astfel β-dicetonele în care $R_1=R_2=-C(CH_3)_3$ — dipivaloilmetidele — mult mai voluminoase decît acetilacetona, exercită efecte de împiedicare sterică importante. Ca o consecinţă a acestor efecte, combinaţia de nichel conţinînd această β-dicetonă este un monomer de tip spin-jos, asemănătoare deci modificaţiei $[Ni(acac)_2]$, obţinută la temperatură înaltă, iar combinaţia de cobalt corespunzătoare are o structură tetraedrică.

Hammond şi colaboratorii [16] au preparat un număr mare de combinaţii complexe conţinînd ca ligand ionul dipivaloilmetidă (I) (DPM) şi benzoilpivaloilmetan (BPM) (II)



n=sarcina ionului metalic

I $R_1=R_2=-C(CH_3)_3$

II $R_1=-C(CH_3)_3$, $R_2=C_6H_5$

Combinaţiile obţinute aparţin următoarelor tipuri generale:

	M (DPM)	unde	M^{I}=Li, Na, K
	$M(DPM)_2$		M^{II}=Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Hg
	$M(DPM)_3$		M^{III}=Al, Cr, Mn, Fe, Co, La, Sm, Ho, Er
şi	M (BPM)		M^{I}=Li, K
	$M(BPM)_2$		M^{II}=Ca, Ba, Cu, Ni

Au fost studiate de asemenea o serie de combinații conținînd ca liganzi trifluoroacetilacetona (tfac), ($R_1=CF_3$, $R_2=CH_3$), hexafluoroacetilacetona ($R_1=R_2=CF_3$), benzoilacetona ($R_1=C_6H_5$, $R_2=CH_3$) și dibenzoilmetanul ($R_1=R_2=C_6H_5$). Studiul combinațiilor conținînd ca liganzi trifluoro- și hexafluoroacetilacetona permit unele aprecieri asupra efectului inductiv al fluorului, ca substituent în molecula de acetilacetonă. Fay și Piper studiază trifluoroacetilacetonații unei serii de metale, separînd cu această ocazie izomerii geometrici cis și trans ai combinațiilor $[Cr(tfac)_3]$ $[Co(tfac)_3]$ și $[Rh(tfac)_3]$ [14].

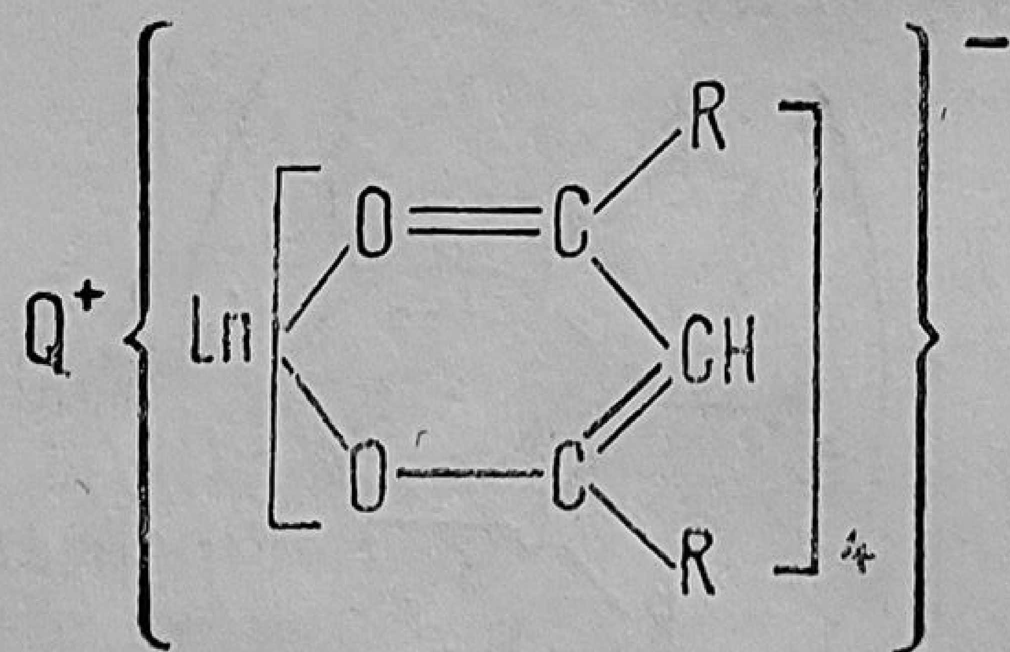
Aceiași autori studiază benzoilacetonații unor metale trivalente, reușind să separe pentru unii din aceștia izomerii cis și trans [14].

Lewis și colaboratorii [17] au obținut o serie de combinații complexe ale titanului trivalent de forma generală [Ti (dicetonă)$_3$] în care dicetona este benzoilacetona, dibenzoilmetanul ca și alte dicetone ca acetilacetona, trifluorotenoilacetona și 3-ciano-acetilacetona. Aceste combinații se oxidează ușor la aer conducînd la derivați ai titanului tetravalent de forma [TiO (dicetonă)$_2$].

Dunne și Cottone [15] indică o metodă nouă de preparare a combinațiilor complexe cu β-dicetone, folosind reacția acestora cu carbonilii metalici. Pe această cale, autorii au preparat două combinații ale molibdenului trivalent, și anume acetilacetonatul $[Mo(acac)_3]$ și trifluoroacetilacetonatul $[Mo(tfac)_3]$, care sînt primele combinații de acest tip ale molibdenului.

Raghava Ray [18] a obținut o serie de combinații ale toriului tetravalent, de forma generală [Th(dicetonă)$_4$] în care dicetona este benzoilacetona, dibenzoilmetanul și trifluoroacetilacetona.

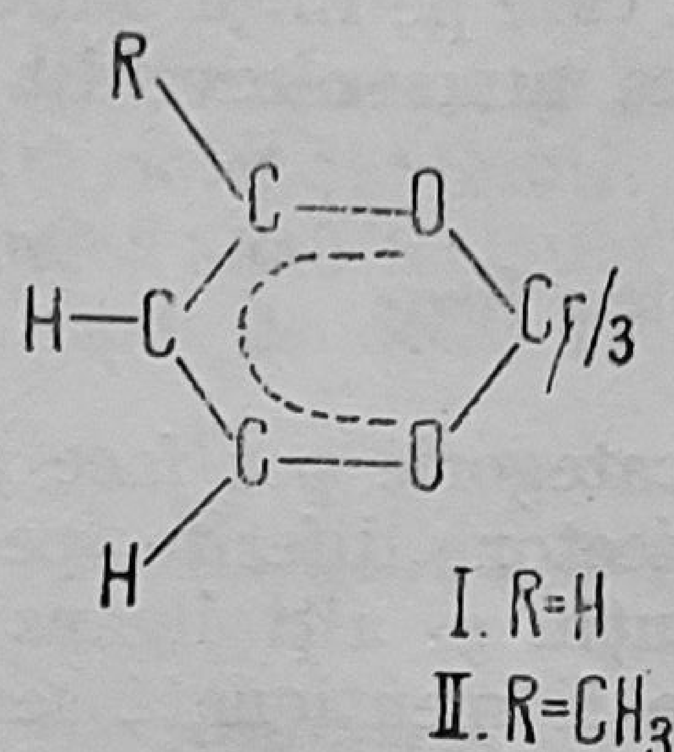
Melby și colaboratorii [19] descriu prepararea unei serii de combinații de forma [Ln(dicetonă)$_4$] unde dicetona este:



benzoilacetona, dibenzoilmetanul, trifluoroacetilacetona, hexafluoroacetil-acetona, tenoiltrifluoracetona, iar Ln, ion trivalent al lantanidelor. Datorită posibilității de a fi folosite la fabricarea lasserilor, acestea constituie o categorie de combinații mult studiate în ultima vreme. Cercetările efectuate au stabilit efectul modificării produse în structura ligandului asupra intensității fluorescenței lor.

Au fost obținute, de asemenea, combinații în care drept liganzi funcționează malonaldehida și formilacetona (I și II). Încercînd să aprecieze, efectele sterice și electronice în reacțiile de substituție la carbonul central al unor astfel de cicluri chelate, Collman și Kittleman [20] au izolat com-

binațiile respective de crom. De la aceste combinații au obținut nitro și bromo-derivații, substituiți la carbonul metilen.



Ciclul chelat al malonaldehidei poate fi considerat ca origine a tuturor sistemelor conținînd cicluri chelate 1,3-dicarbonilice.

O serie de alte cercetări au urmărit efectul substituției la carbonul central al acetilacetonei asupra capacității de coordinare a acestei molecule și în consecință asupra stabilității combinațiilor complexe respective. Un studiu în acest sens a fost întreprins de Martin și Fernelius [21].

În general, efectul substituției la carbonul metilen constă în modificarea acidității β-dicetonei, care la rîndul ei, determină — după cum se știe — modificări în stabilitatea combinațiilor complexe respective.

Modificarea acidității unei β-dicetone în urma unei astfel de substituții poate fi rezultatul unor interacții sterice sau unor efecte electronice. Astfel, de exemplu, s-a observat că pentru 3-*n*-butil-2,4-pentandiona constanta de disociere este mai mică decît aceea a 3-alil-2,4-pentadionei. Modelele moleculare arată că între grupa butil și grupele metil ale formei enolice a β-dicetonei există o interacție sterică mai mare decît în compusul alil, ceea ce indică prezența unui factor steric.

Datele obținute de autorii menționați mai sus arată că substituția unuia din atomii de hidrogen ai grupării metilen a unei β-dicetone, cu un radical alchil reduce aciditatea acesteia în timp ce substituția cu un atom electronegativ ca bromul mărește aciditatea. Închiderea de ciclu la carbonul metilen al unei β-dicetone poate să conducă la creșterea sau la scăderea acidității, în funcție de natura ciclului.

Un exemplu în care modificarea observată în capacitatea de coordinare a unei β-dicetone substituită la carbonul metilen pare să fie o consecință a interacțiilor sterice, este acela semnalat de Martell și Calvin.

S-a constatat că substituția unuia din atomii de hidrogen ai grupării metilen cu un radical izopropil sau sec-butil, conduce la un derivat care nu formează combinațiile obișnuite cu elemente ca fier(III) și cupru(II). β-Dicetonele, α-*n*-alchil și α-izobutil substituite formează combinații normale. Această comportare pare să fie o consecință a interacției sterice între grupările izopropil sau sec-butil și atomii de hidrogen ai grupărilor metil terminale, care împiedică configurația plană a ciclului chelat și în felul acesta micșorează stabilitatea combinației respective.

În afară de combinaţiile simple, mononucleare conţinînd ca ligand aceeaşi β-dicetonă — discutate mai sus — se cunosc de asemenea combinaţii mixte, ca şi combinaţii polinucleare, care pe lîngă β-dicetone conţin şi alţi liganzi. În cele ce urmează se vor indica numai cîteva din aceste tipuri de combinaţii.

Combinaţii complexe mixte

Din această categorie pot face parte pe de o parte combinaţiile care conţin două β-dicetone diferite, pe de altă parte combinaţiile care pe lîngă β-dicetone conţin şi alţi liganzi.

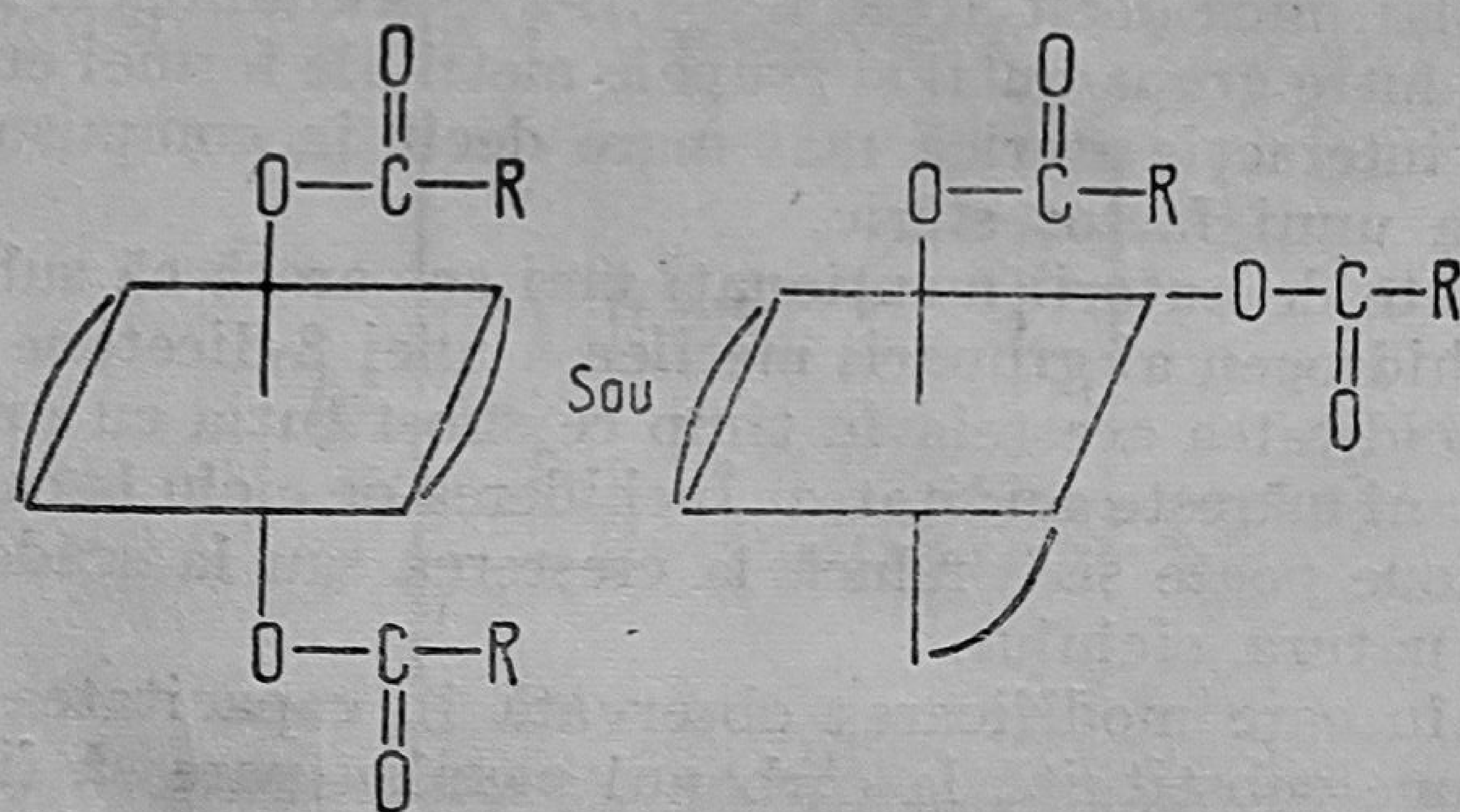
Din prima categorie poate fi menţionată seria completă de combinaţii $[M(tfac)_n(acac)_{3-n}]$, unde n este 0, 1, 2 sau 3, iar M=Co(III) şi Cr(III) studiată de Palmer şi colaboratorii [22].

Cu această ocazie, autorii separă şi caracterizează cei trei izomeri geometrici ai combinaţiei $[M(tfac)_2(acac)]$ a căror structură este stabilită pe baza analizei spectrelor lor de r.m.n.

Din a doua categorie de combinaţii poate fi menţionată o clasă nouă de derivaţi hexacoordinaţi ai siliciului cu formula generală $[Si(acac)_2(RCOO)_2]$.

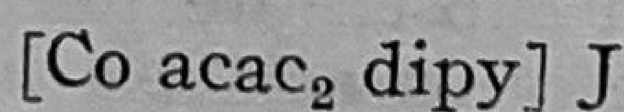
După cum se ştie tetraclorura de siliciu reacţionează uşor cu acetilacetona pentru a forma ionul complex $[Si(acac)_3]^+$, care a fost izolat şi caracterizat sub forma de săruri.

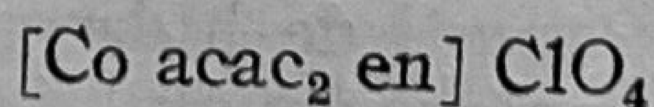
Pike şi Luango [23] stabilesc că folosirea în reacţia menţionată a organocarboxil silanilor în locul tetraclorurii de siliciu conduce la produşi a căror structură generală poate fi reprezentată:

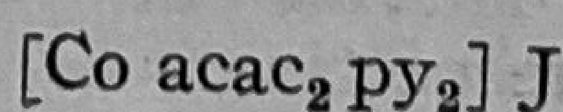


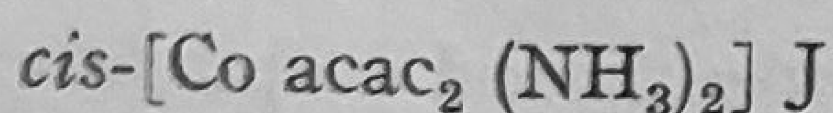
unde R poate fi CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, $ClCH_2$ sau C_6H_5

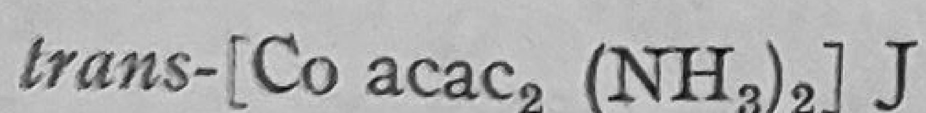
Din aceeaşi categorie face parte şi seria de combinaţii de forma generală $[Co\ acac_2L_2]^{n+}$ [24] din care au fost separate:


$[Co\ acac_2\ dipy]\ J$


$[Co\ acac_2\ en]\ ClO_4$


$[Co\ acac_2\ py_2]\ J$



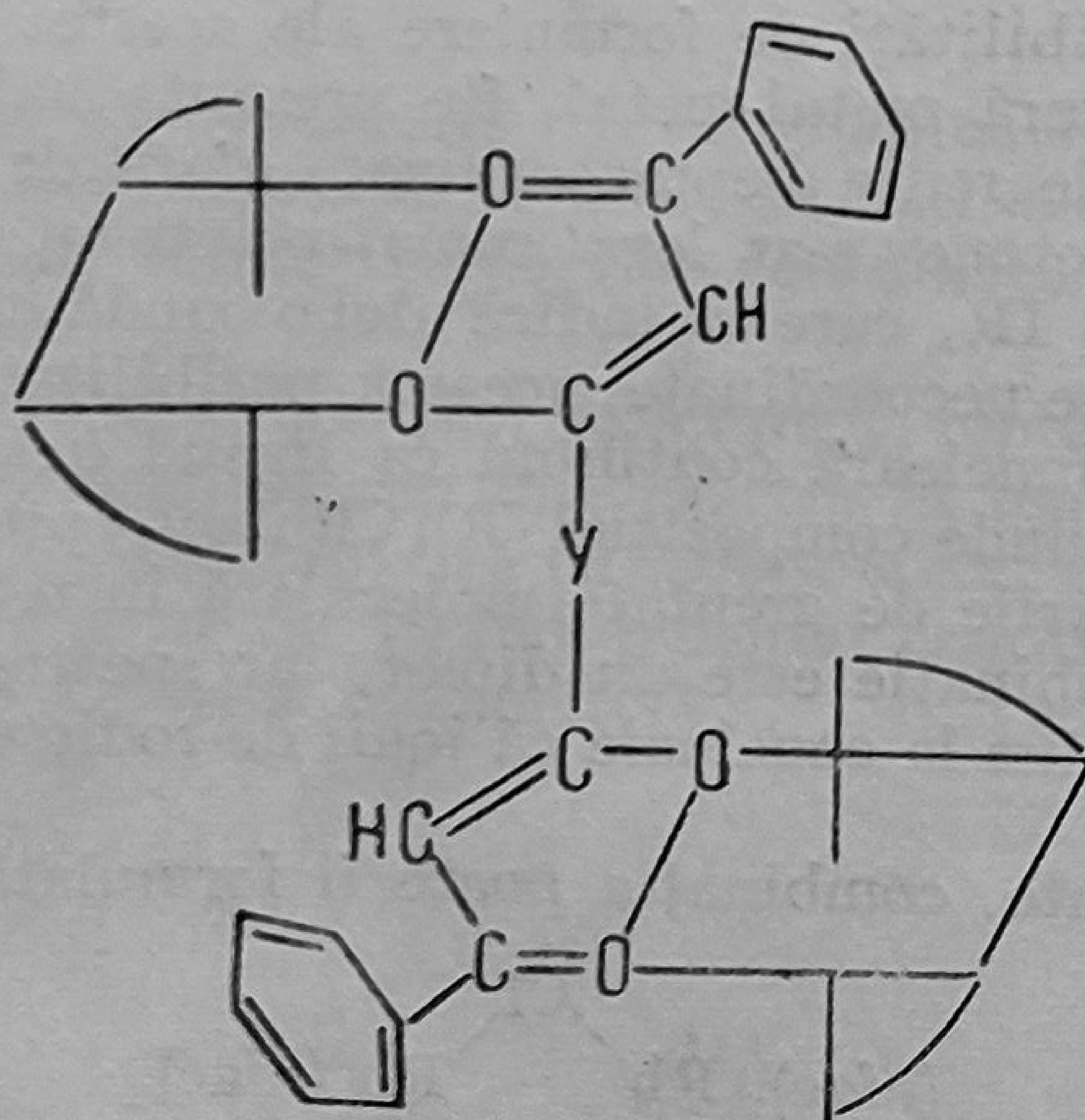


Combinațiile obținute au fost carcterizate prin spectrele lor de rezonanță magnetică protonică, IR, ultraviolet și vizibil. Interesant în această ultimă serie de combinații este obținerea modificațiilor cis de forma [Co $(acac)_2L_2]^{n+}$, care par a fi primele combinații de acest tip cunoscute.

Combinații complexe binucleare conținînd β-dicetone

În combinațiile complexe binucleare care vor fi menționate β-dicetonele funcționează ca liganzi bidentați coordinați prin oxigen, spre deosebire de altă grupă de combinații polinucleare, în care acestea funcționează ca liganzi tridentați și care vor fi discutate separat.

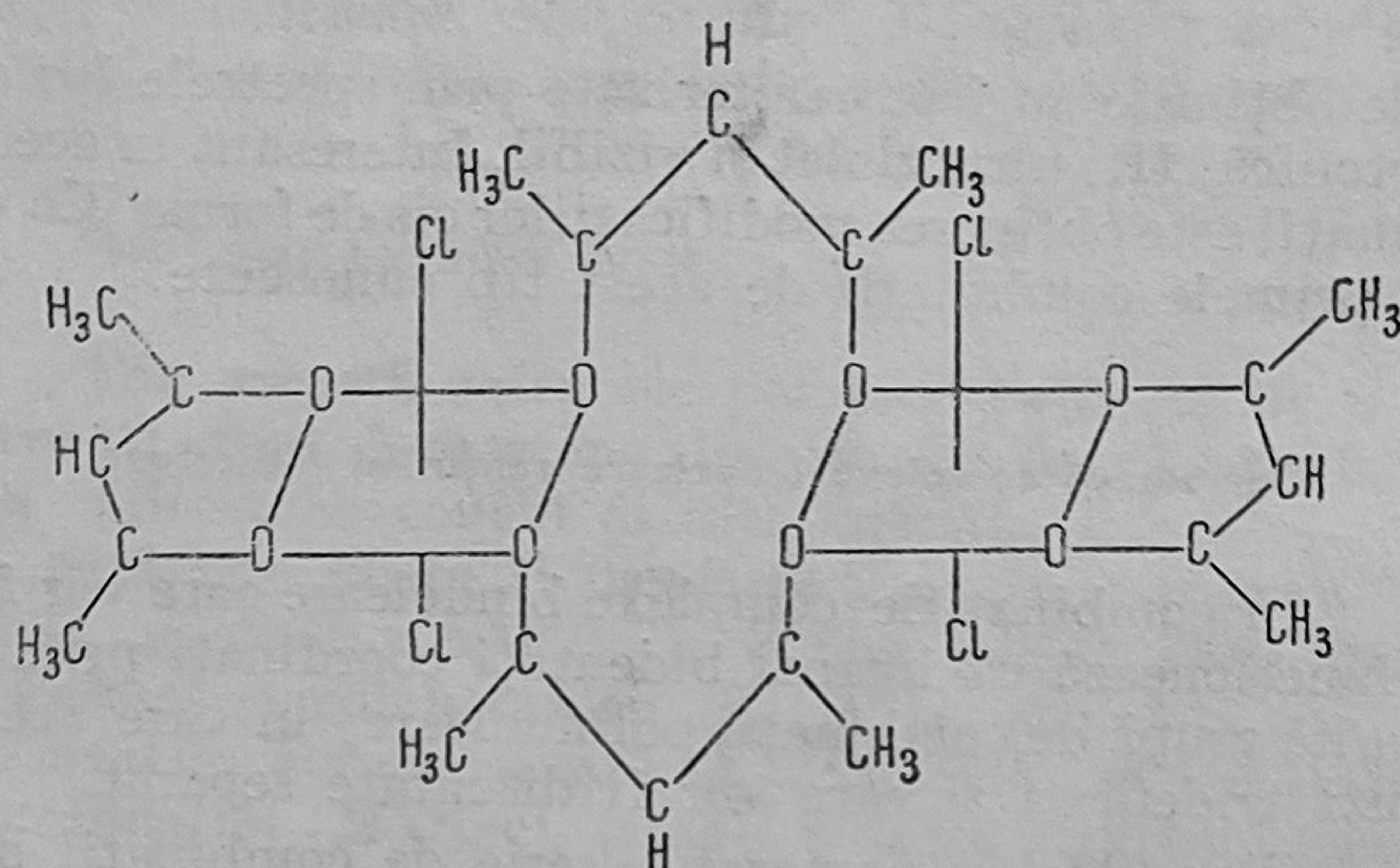
Boucher și Bailar [25] au preparat o serie de combinații binucleare de forma generală [(β-dicetona)$_2$ en$_4$ Co$_2$] a căror structură poate fi reprezentată ca mai jos:



unde *Y* poate să fie:
—$(CH_2)_2$—, —$(CH_2)_6$—, *p*-C_6H_4— sau nimic, adică ciclurile chelate să fie legate direct prin atomii de carbon ai grupării carbonil. Acest compus, deosebit de interesant, pare să fie singurul exemplu de acest tip.

O combinație binucleară, conținînd acetilacetonă ca ligand în punte este $[Re_2Cl_4(acac)_4]$ obținută de Grove și colaboratorii [26]. Momentul magnetic al acestei combinații indică prezența a trei electroni impari pentru fiecare atom de reniu. Singura structură compatibilă cu rezultatele obținute este aceea în care se menține configurația octaedrică a Re (IV) d_{ε}^3,

prin funcţionarea acetilacetonei ca ligand în punte cum se indică în formula de mai jos:

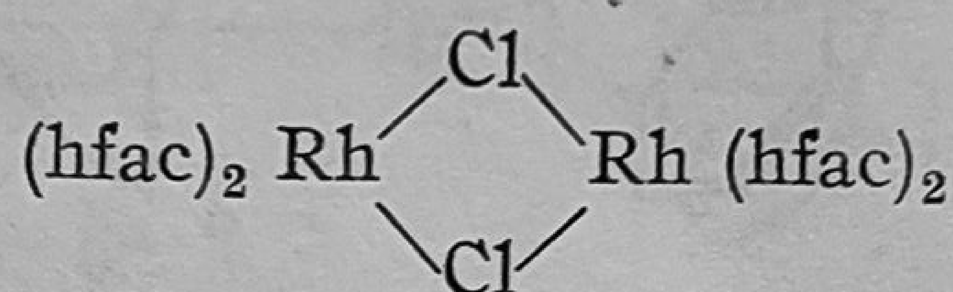


Nu există încă o dovadă sigură referitoare la poziţia atomilor de clor — cis sau trans.

Toate celelalte posibilităţi de formulare ale acestei combinaţii, care ar presupune fie o legătură metal-metal, fie prezenţa halogenilor în punte, conduc la un atom de reniu heptacoordinat, afară de cazul în care unul din radicalii acetilacetonei s-ar lega numai printr-un atom de oxigen. Pe baza datelor spectrale IR, care nu indică nici o bandă în regiunea de absorbţie a grupării cetonice necoordinate, această posibilitate este însă exclusă.

Altă combinaţie binucleară conţinînd ca ligand hexafluoroacetilacetona este aceea care corespunde compoziţiei [Rh Cl(hfac)$_2$] preparată de Chattoray şi Sievers. Determinările de greutate moleculară în tetraclorură de carbon arată că această combinaţie este un dimer, iar spectrele de r.m.n. pentru hidrogen şi fluor conduc la concluzia că ionii de rodiu sînt legaţi prin două punţi de clor.

Pe baza acestor date, combinaţia poate fi formulată ca:



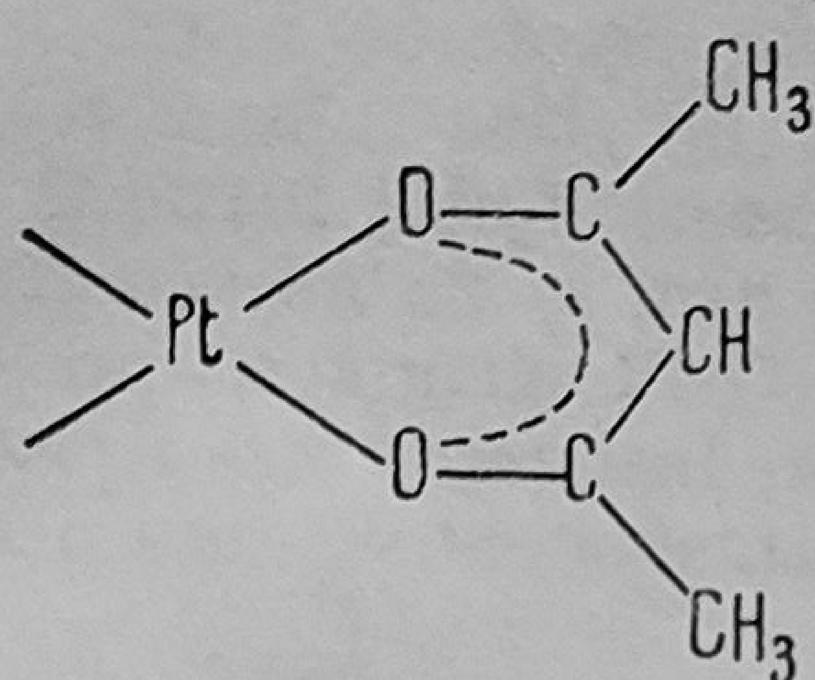
Moduri de coordinare ale β-dicetonelor

După cum a observat întîi Werner, şi mult mai recent au demonstrat cercetările efectuate în acest domeniu, acetilacetona reprezintă un sistem cu o varietate mare de posibilităţi de legare la un ion metalic central.

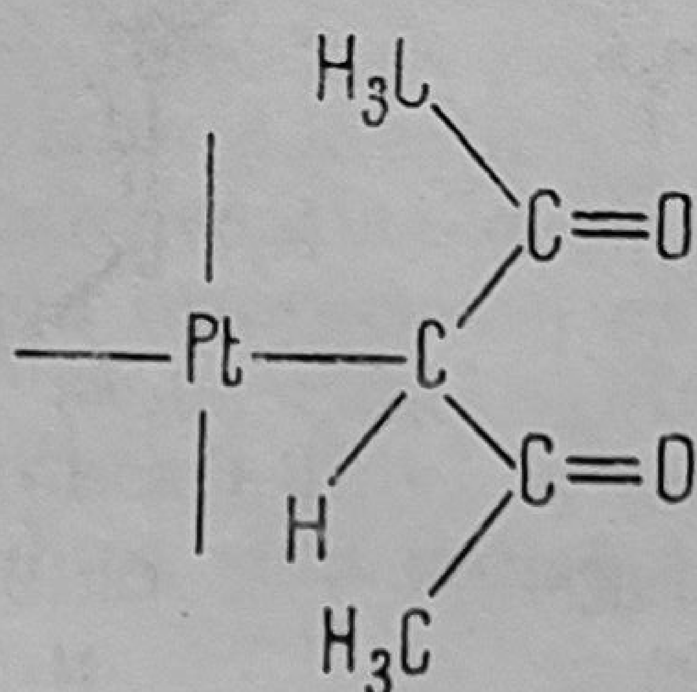
Modul obişnuit de coordinare al acetilacetonei, stabilit prin determinări structurale cu raze X, este acela în care anionul acestei molecule funcţionează ca ligand bidentat cu atomi donori oxigen. Pe lîngă această posibili-

tate de coordinare, acetilacetona mai poate funcționa ca un ligand monodentat, cînd se leagă fie prin intermediul carbonului 3, fie prin intermediul sistemului de electroni π și în sfîrșit ca un ligand tridentat — în unele combinații polinucleare — cînd se leagă atît prin atomii de oxigen cît și prin carbonul 3.

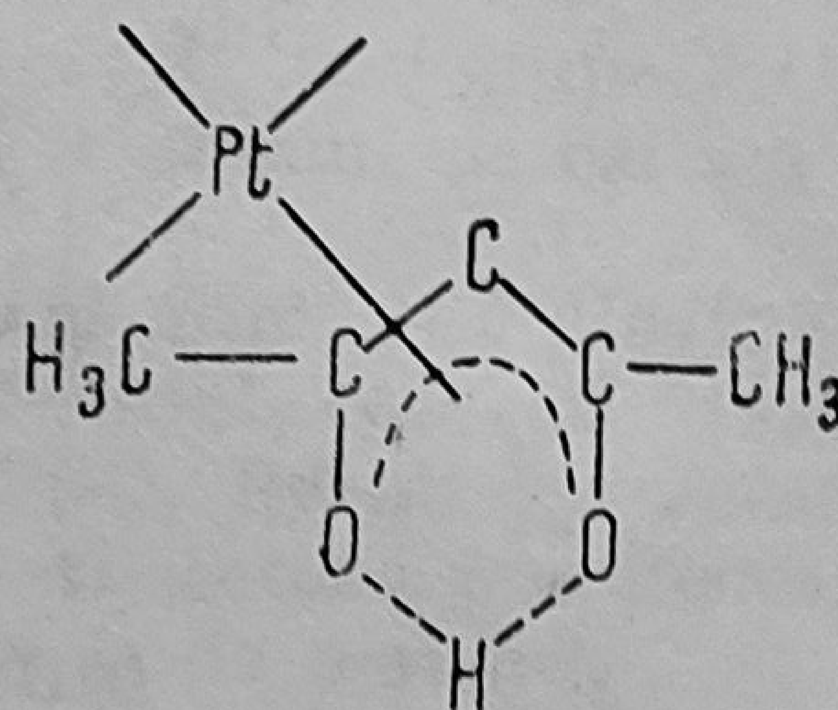
Aceste posibilități de coordinare ale acetilacetonei la un ion metalic central pot fi reprezentate schematic prin formulele



(I)



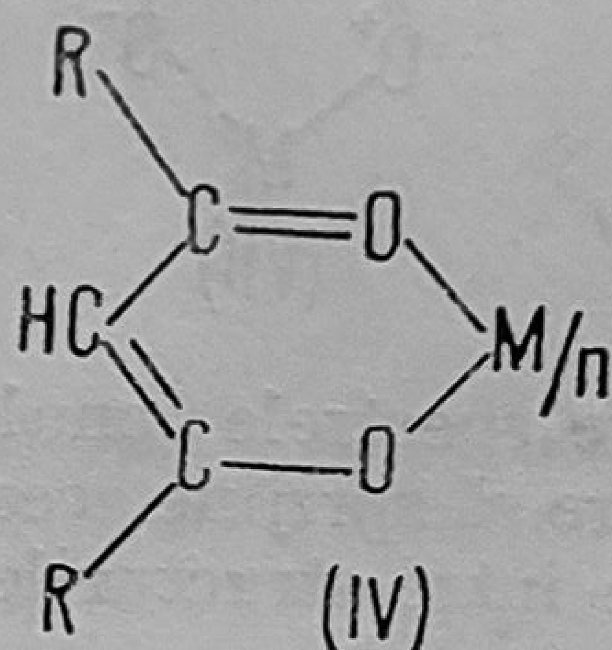
(II)



(III)

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva combinații complexe conținînd acetilacetona coordinată în modurile indicate mai sus, și vor fi discutate unele particularități ale acestor moduri de coordinare, ca și metodele folosite pentru decelarea lor.

Dintre structurile indicate mai sus, structura I, reprezintă modul obișnuit de coordinare al acetilacetonei, întîlnit practic în toate combinațiile complexe pe care acest ligand le formează cu diversele elemente. În aceste cazuri β-dicetona funcționează ca un ligand bidentat coordinat prin oxigen, formînd cicluri chelate de șase membri (IV).



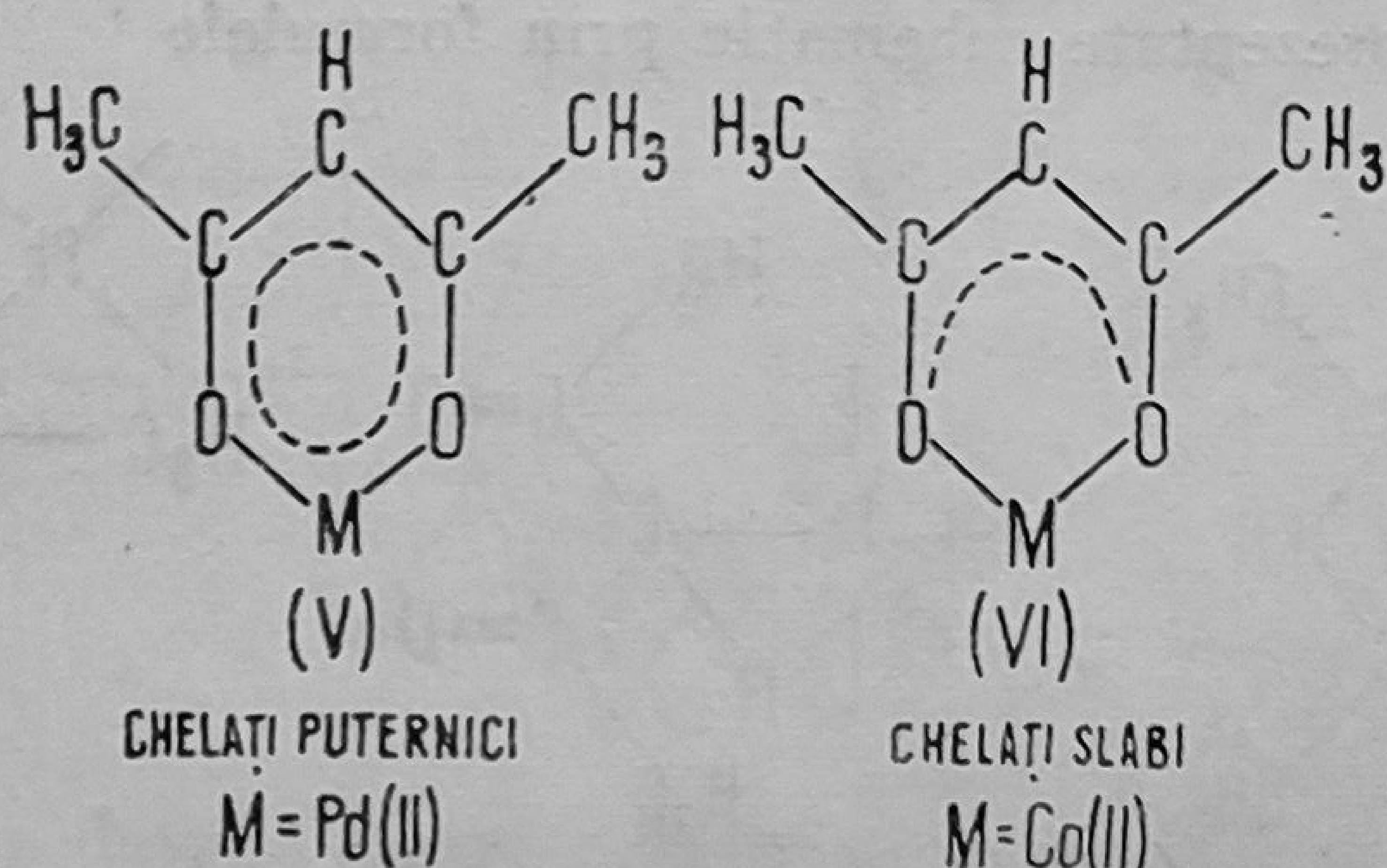
(IV)

Comportarea β-dicetonelor ca sisteme bidentate coordinate prin oxigen este bine stabilită și printr-o serie de determinări structurale de raze X, efectuate asupra unor combinații de acest tip.

Altă serie de cercetări efectuate asupra acestor combinații complexe au urmărit — folosind spectroscopia IR — să rezolve unele probleme referitoare la structura lor electronică.

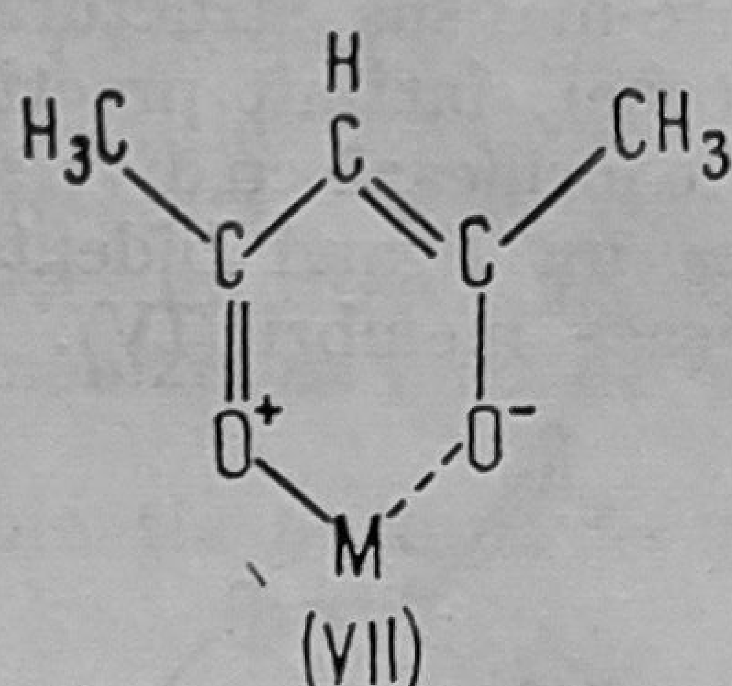
Astfel, K. Nakamoto și colaboratorii [27] folosesc spectrele IR ale acetilacetonaților metalelor bivalente de forma generală $[M(acac)_2]$

(M=Be, Co, Ni, Cu, Zn, Pd) pentru a corela structurile electronice ale chelaţilor puternici şi slabi cu constantele de forţă calculate şi pentru a determina relaţia dintre constanta de forţă şi datele termodinamice, obţinute din constantele de formare ale acestora. Pe baza datelor spectrale IR obţinute autorii atribuie chelaţilor metalici puternici şi slabi, structurile electronice reprezentate prin schemele V şi VI.



În chelaţii puternici, electronii π ca şi electronii *d* ai metalului sînt mai mult sau mai puţin delocalizaţi în întreg ciclul, în timp ce în chelaţii slabi, electronii π sînt localizaţi mai mult în scheletul ligandului din ciclul respectiv.

Cu toate acestea, spectrele chelaţilor slabi ar putea fi interpretate şi admiţînd o structură asimetrică a ciclului — cum se reprezintă prin formula VII — care presupune două legături neechivalente.



Asemănarea observată între spectrele ionului enolat al acetilacetonei şi acelea ale chelaţilor slabi, pare să sprijine această structură. Cu alte cuvinte nu este posibil de a distinge între structurile VI şi VII.

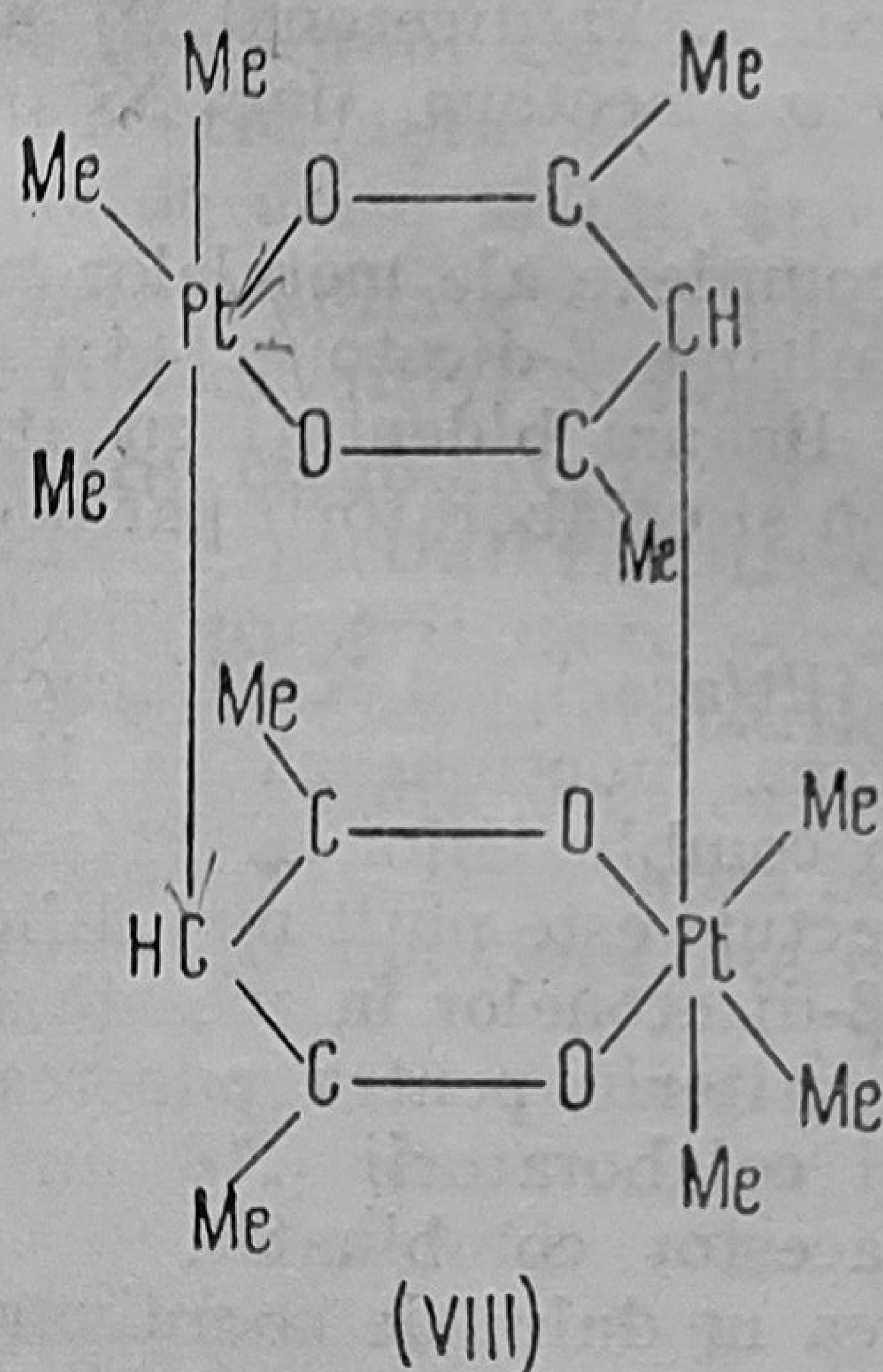
Determinările structurale efectuate asupra trimerului $[Ni(acac)_2]_3$ şi tetramerului $[Co\ (acac)_2]_4$ au procurat exemple ale unui alt mod de coordinare al acetilacetonei, tot ca sistem coordinat prin oxigen, în care însă un atom de oxigen servind ca o grupare de punte între doi ioni metalici este tricoordinat.

Dacă structura I reprezintă modul normal de coordinare al β-dicetonelor, structura II şi în special III, nu numai că sînt mult mai puţin frecvente, dar sînt, în general, limitate la un număr extrem de restrîns de ioni metalici centrali, practic pînă în momentul de faţă, la platină.

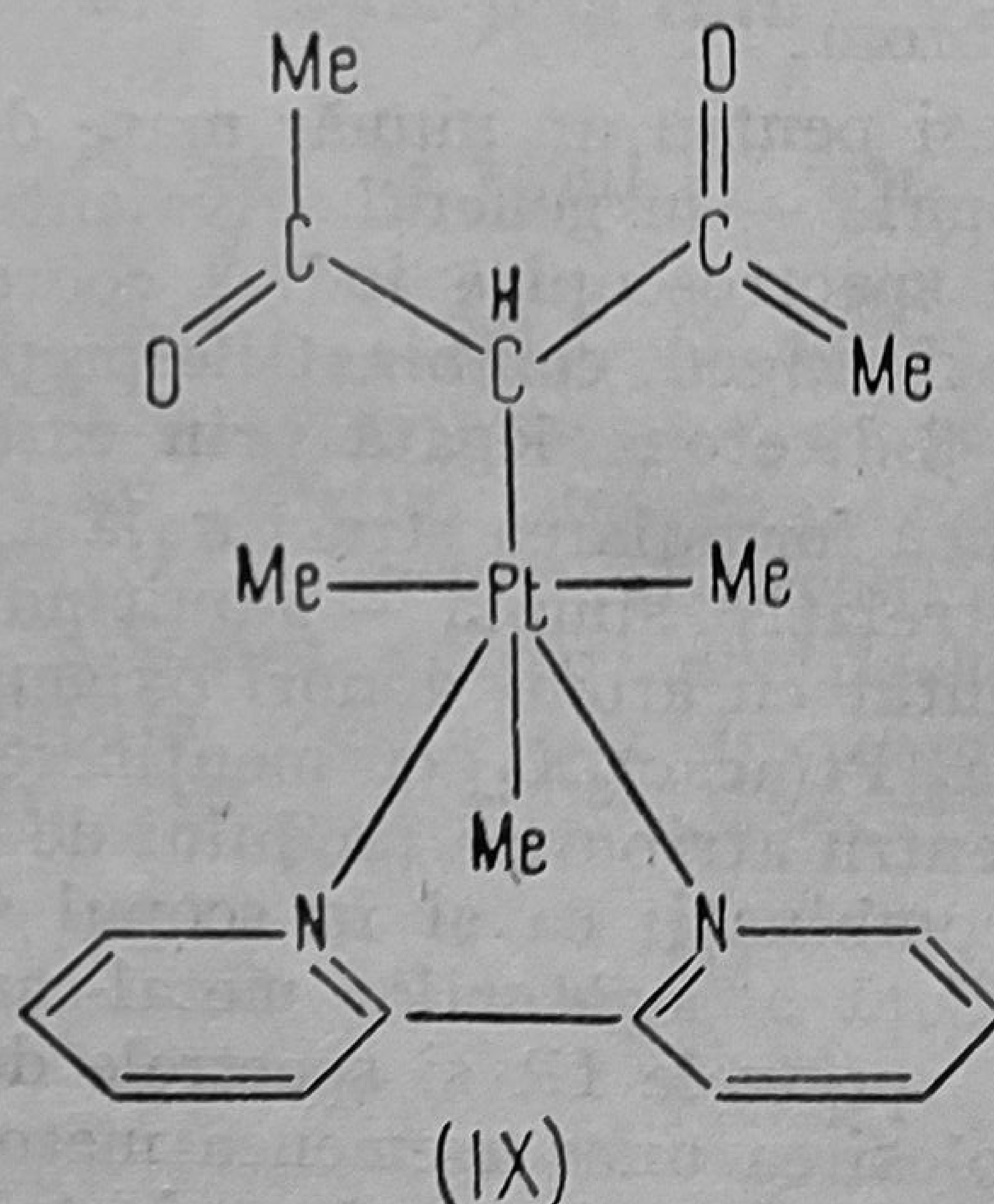
Determinări structurale cu raze X, efectuate recent asupra unor combinații ale platinei bi- și tetravalente, au stabilit un mod diferit de coordinare al acetilacetonei și anume prin atomul de carbon 3.

Formulele empirice ale unor combinații ale platinei tetravalente, conținînd acetilacetona, indică pentru ionul central, un număr de coordinație diferit de șase. Astfel, de exemplu, combinația $Me_3Pt(acac)$ ar indica la prima vedere o structură pentacoordinată. Swallow și Truter [28] au stabilit că această combinație constă în realitate din molecule dimere, în care ionul metalic central este hexacoordinat, fiind legat la trei grupe metil, doi atomi de oxigen ai unei β-dicetone chelate și la atomul de carbon al „metilenului activ" al celeilalte β-dicetone.

Dimerul $[Me_3Pt(acac)]_2$ care conține deci anionul $acac^-$ coordinat atît prin oxigen cît și prin carbon reacționează cu dipiridilul, condiții în care se rup legăturile Pt-O, dar se menține legătura Pt-C. Rezultatul acestei reacții este compusul $[Me_3Pt(acac)\ dipy]$ în care acetilacetona funcționează ca o grupare monodentată, după cum indică formulele de mai jos:



(VIII)



(IX)

Coordinarea actilacetonei numai prin carbonul 3, în combinația cu structura IX, a fost confirmată prin determinarea structurii cristaline de către Swallow și Truter [28]. Pe această cale s-a stabilit că molecula acestei combinații este monomeră, atomul metalic central fiind într-o înconjurare octaedrică realizată de cele trei grupe metil, doi atomi de azot și atomul de carbon al grupării „metilen activ" a β-dicetonei.

Spre deosebire de combinațiile în care funcționează ca ligand bidentat, în această combinație, β-dicetona nu este plană, iar grupările carbonil au poziții diferite față de legătura Pt—CH.

Această combinație constituie primul exemplu al unei β-dicetone, funcționînd ca ligand monodentat coordinat prin carbon. Preferința de coordinare a platinei la atomul de carbon activ față de atomii de oxigen ai carboni-

lului poate să explice comportarea acestui element ca un catalizator de hidrogenare al legăturilor duble C—C, față de legăturile duble C—O.

Cercetări cu raze X, efectuate asupra combinației K[Pt $acac_2$ Cl] [29], au stabilit prezența unui anion $acac^-$, coordinat prin oxigen și a celuilalt prin carbon, ceea ce asigură structura tetracoordinată, caracteristică platinei bivalente.

Această combinație a fost preparată de Werner, care pentru a menține numărul de coordinație patru al platinei a propus o structură în care unul din anionii acetilacetonei să fie coordinat numai printr-unul din atomii de oxigen.

Pe lîngă aceasta, Werner a mai preparat și alte combinații ale platinei bivalente cu acetilacetona, și anume [Pt $(acac)_2$], K[Pt acac Cl_2] și Na_2[Pt $(acac)_2$ Cl_2].$5H_2O$.

Printr-o modificare a metodei de preparare, Lewis și colaboratorii [30] au izolat alte două combinații înrudite cu acestea, și anume K[Pt $(acac)_3$] și Na_2[Pt $(acac)_2$ Br_2] $2H_2O$, iar Gibson și colaboratorii [31] au preparat o serie de combinații analoge cu formula generală K[Pt(dicetonă)$_2$X], unde dicetona poate fi trifluoroacetilacetona și benzoilacetona, iar X^- clor sau brom.

Deși pentru un număr mare de combinații complexe ale metalelor tranziționale — în general trivalente — cu aceste ultime β-dicetone [14], studiile spectroscopice indică coordinarea lor ca liganzi bidentați cu atomi donori oxigen, combinațiile preparate de Gibson și colaboratorii par a conține β-dicetona legată prin carbon.

Dacă formularea structurală a combinațiilor [Pt$(acac)_2$] și K[Pt(acac)Cl_2] este relativ simplă — admițînd ca acetilacetona funcționează ca ligand bidentat cu atomi donori oxigen — formularea combinațiilor K[Pt$(acac)_3$] și Na_2[Pt$(acac)_2$$X_2$] cu menținerea aceleiași structuri este mult mai dificilă.

Pentru atribuirea modului de coordinare al β-dicetonelor în această serie de combinații ca și în scopul stabilirii unui criteriu pentru punerea în evidență a legăturilor metal-carbon, Lewis și colaboratorii [30] au studiat spectrele IR și spectrele de r.m.n. ale acestor combinații.

Folosirea unor asemenea metode în atribuirea modului de coordinare al β-dicetonei, se bazează pe faptul că în ipoteza unei legături metal-carbon se pot prevedea modificări în spectrul IR al combinației respective în domeniul vibrației de valență C—H, ca și în spectrul de r.m.n. în domeniul de absorbție al protonilor respectivi. Frecvențele de vibrație ale carbonilului pot fi, de asemenea, afectate, deoarece în aceste condiții, vibrațiile respective vor fi mai apropiate de acelea corespunzătoare formei cetonice a β-dicetonei.

În cele ce urmează vor fi prezentate unele date obținute din studiul spectrelor de r.m.n. și IR pe baza cărora este posibilă atribuirea modului de coordinare al β-dicetonei în combinațiile respective.

În general, pentru o combinație complexă conținînd ca ligand acetilacetona, absorbția protonică apare în două regiuni, una atribuită protonilor grupărilor metil terminale, iar a doua protonului de la carbonul 3.

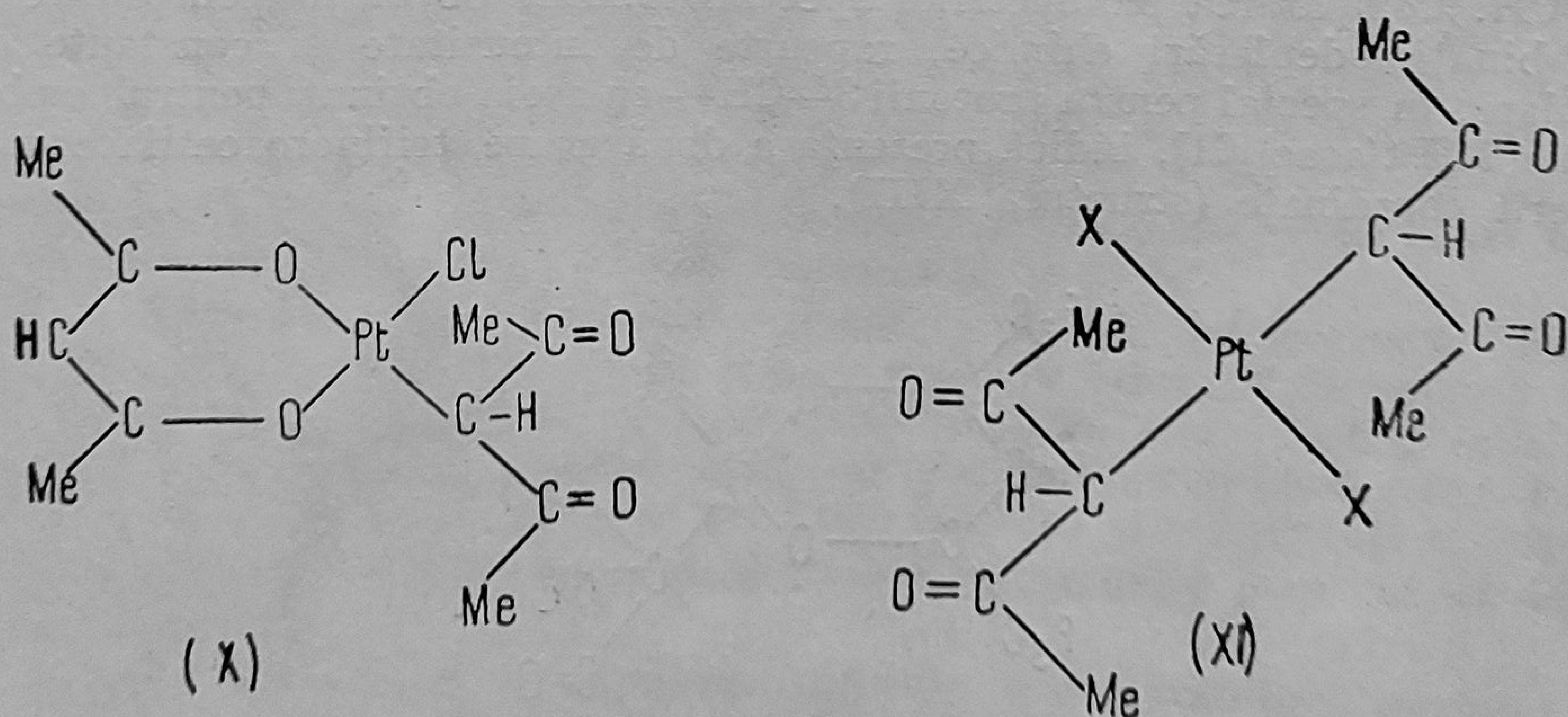
În spectrele combinaţiilor [Pt $(acac)_2$] şi K[Pt acac Cl_2] apare o singură rezonanţă a protonilor 3—CH cu constante de cuplare mici (J Pt — H∼5). Spre deosebire de aceasta, în spectrul combinaţiei K[Pt $(acac)_2$ Cl] apar două semnale atribuite acestor protoni dintre care unul prezintă o scindare mare, de 120 c./s, iar al doilea o scindare de numai 2 c./s. Primul semnal este atribuit protonului grupării acetilacetonă legată prin carbon, iar al doilea, grupării legate prin oxigen. Această atribuire este justificată de faptul că, în general, mărimea scindării printr-un nucleu depinde de numărul de atomi intermediari între cele două nuclee care interacţionează.

Datorită acestui fapt se poate prevedea o constantă de cuplare mult mai mare pentru protonul de la carbonul 3, în combinaţiile complexe în care anionul acetilacetonei este legat prin carbon, decît în combinaţiile în care acest anion este legat prin oxigen. În felul acesta, cuplarea spin-spin între ionul central de platină şi proton poate fi deosebit de utilă în stabilirea legăturii metal-carbon, în combinaţiile de acest tip.

În spectrul combinaţiei considerate sînt observate, de asemenea, două grupe de protoni metil cu constante de cuplare uşor diferite. Aceasta se explică prin faptul că protonii metil ai grupării legate prin carbon absorb diferit de aceia ai grupării legate prin oxigen.

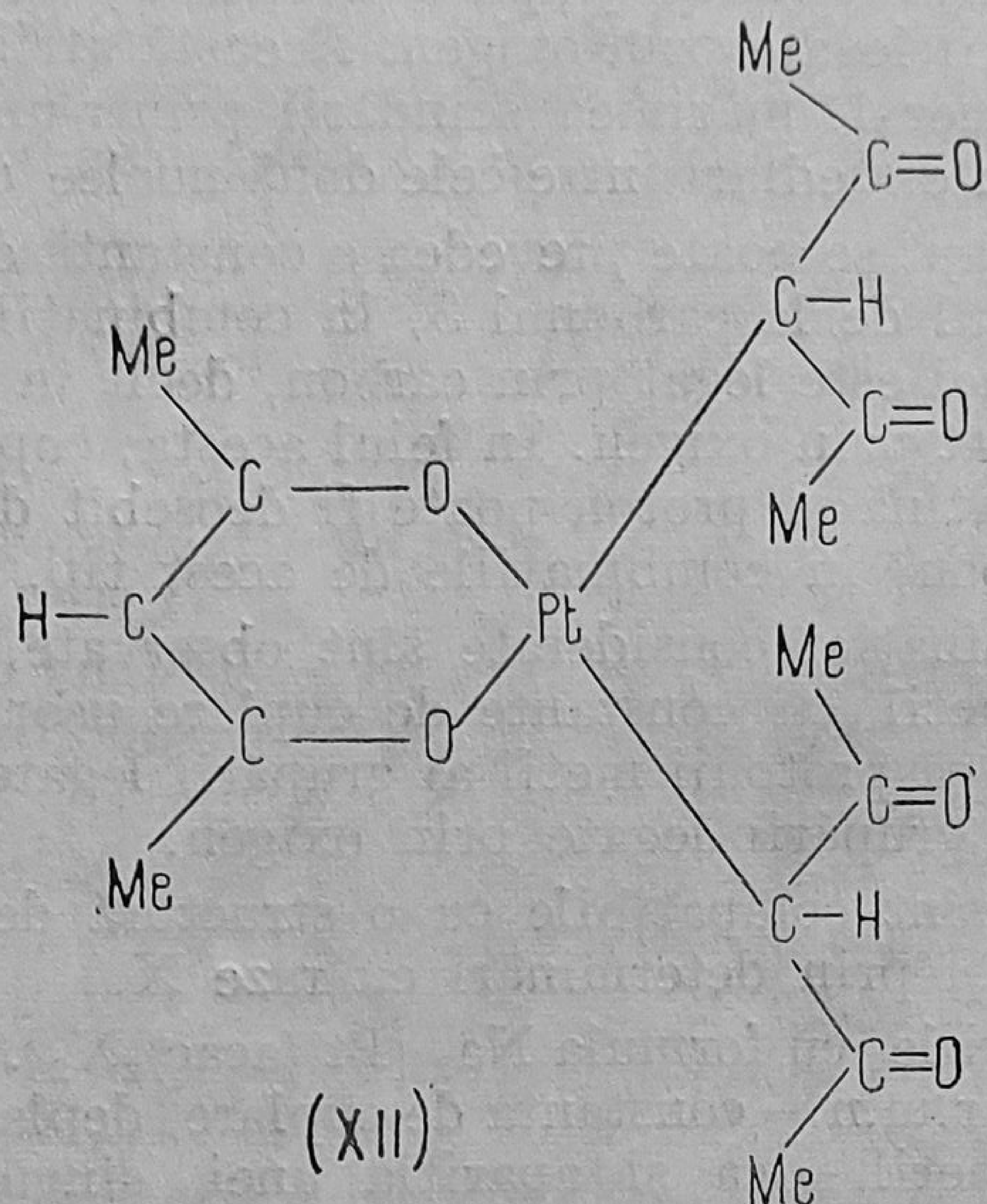
Aceste rezultate sînt compatibile cu o structură de tipul X, structură stabilită de altfel şi prin determinări cu raze X.

Pentru combinaţiile cu formula Na_2 [Pt $(acac)_2X_2$]. $2H_2O$ ($X=Cl^-$, Br^-) parametri spectrali r.m.n.—constanta de cuplare, deplasarea chimică pentru protonii grupării metil — ca şi apariţia unei singure rezonanţe metil indică echivalenţa grupărilor metil din punct de vedere al înconjurării şi în consecinţă legarea prin carbon a ambelor grupări acetilacetonă (structura XI). (Din cauza instabilităţii soluţiilor acestor combinaţii nu s-a putut determina constanta de cuplare pentru protonul 3—CH.)



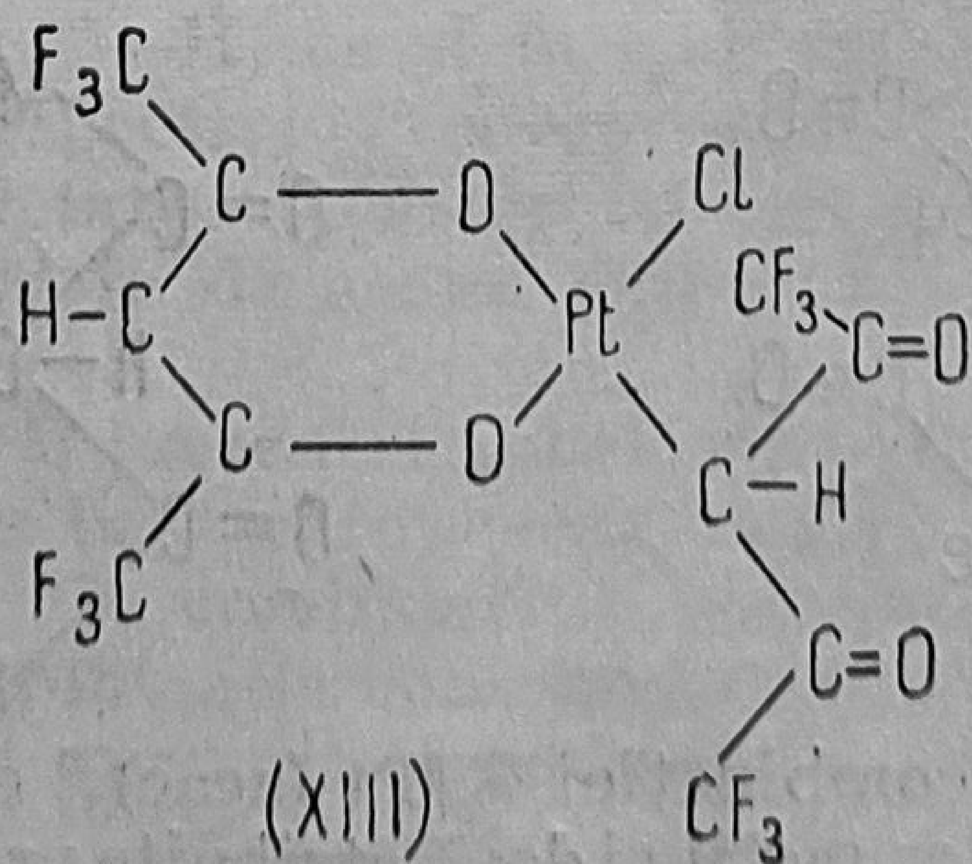
Spectrul de r.m.n. al combinaţiei K[Pt $(acac)_3$] arată două grupe de rezonanţe atribuite protonilor metil şi două atribuite protonilor 3—CH. Raportul

intensităților celor două benzi atribuite protonilor 3—CH este de 2:1 componenta de intensitate mai mare fiind caracterizată și printr-o constantă de cuplare mare, $I_{Pt-H} \sim 120$ c./s. Aceste date indică prezența a două grupe acetilacetonă legate prin carbon și a uneia legată prin oxigen, cum se indică în structura XII.



(XII)

Caracteristica spectrelor de r.m.n. ale combinațiilor $K[Pt(tfac)_2X]$ ($X=Cl^-$, Br^-) este prezența unei perechi de semnale dinstincte, la fel de intense, atribuite protonilor metil și a două rezonanțe atribuite protonilor 3—CH. Compararea parametrilor spectrali r.m.n. obținuți pentru aceste combinații—deplasări chimice, rapoarte de intensitate și constante de cuplare, în special pentru protonii 3—CH— cu aceia obținuți pentru combinația $K[Pt(acac)_2Cl]$, indică prezența a două grupe trifluoroacetilacetonă, diferit coordinate (structura XIII).



(XIII)

Datorită faptului că modul de coordinare al acestor liganzi determină modificări caracteristice în spectrele IR ale combinațiilor respective, aceste spectre au fost, de asemenea, folosite în acest scop.

Regiunile în care aceste modificări sînt suficient de importante pentru a permite atribuirea modului de coordinare al ligandului, sînt acelea în care absorbția este atribuită modurilor de vibrație C-H, C=O ca și regiunea frecvențelor joase unde apare o bandă atribuită vibrației de valență metal-ligand, a cărei poziție este diferită în funcție de natura atomului donor al ligandului, adică în funcție de formarea unei legături Pt-C sau Pt-O.

Pentru regiunea de absorbție atribuită vibrației de valență C-H se prevăd două grupe de benzi una corespunzătoare protonului 3-CH iar a doua protonilor metil. Pentru o β-dicetonă coordinată prin oxigen, absorbția datorită vibrației de valență 3-CH este situată deasupra lui 3 000 cm^{-1}, în timp ce pentru cazul coordinării prin carbon această frecvență este situată sub 3 000 cm^{-1}, în concordanță cu caracterul mai puțin „aromatic" al protonilor în aceste sisteme.

Folosirea frecvențelor corespunzătoare vibrației de valență C=O se bazează pe următoarele considerente. În combinațiile în care anionul β-dicetonei este coordinat prin oxigen, absorbția ar putea să apară la frecvențe mai joase, decît în combinațiile în care ligandul este coordinat prin carbon — datorită unei contribuții mai mari a formei cetonice în ultimele combinații.

Această comportare ar fi în concordanță cu un ordin de legătură C-O mai scăzut în forma enol, ceea ce corespunde unei scăderi a frecvenței respective. Cu toate acestea, absența unor frecvențe mai înalte, în această regiune, nu exclude posibilitatea coordinării prin carbon, deoarece β-dicetona ar putea fi și în acest caz stabilizată în întregime în forma enolică.

Din cele de mai sus reiese că modificările în spectrele IR ale acestor combinații, în domeniul vibrațiilor de valență C-H și C-O, pot fi afectate considerabil de izomerizarea ceto-enol în β-dicetona coordinată prin carbon. Datorită acestui fapt, regiunea de frecvențe joase pare să fie cea mai indicată pentru atribuirea modului de legare al acestor liganzi. Pentru combinațiile conținînd β-dicetona coordinată prin oxigen, apar în această regiune benzi caracteristice legăturii Pt-O cuprinse între 350 și 500 cm^{1}, iar pentru combinațiile în care ligandul este coordinat prin carbon, apar benzi între 500 și 600 cm^{-1}, corespunzătoare vibrației de valență Pt-C.

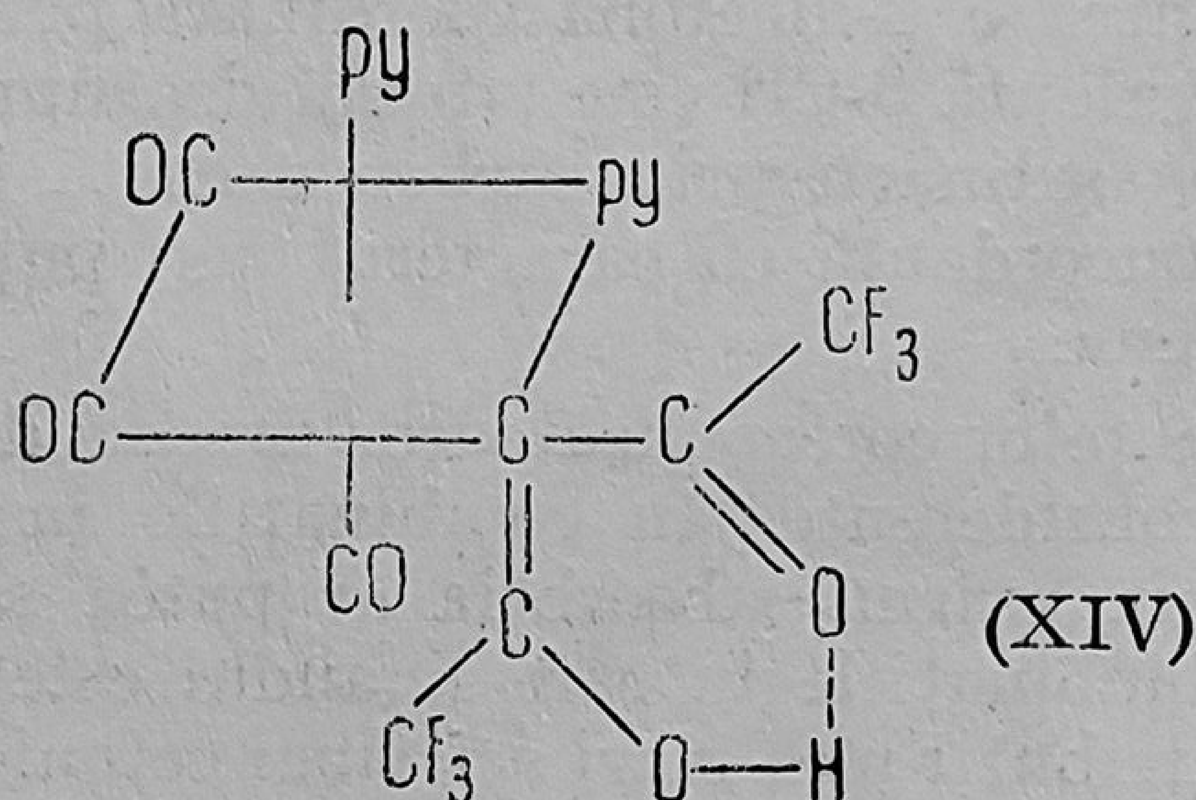
Din cele de mai sus reiese că o bandă carbonil, de frecvență înaltă (1 670—1 710 cm^{-1}), o frecvență corespunzătoare vibrației de valență C-H sub 3 000 cm^{-1}, împreună cu banda din regiunea metal-carbon indică o legătură prin carbon, în timp ce o frecvență carbonil mai joasă (circa 1 600 cm^{-1}) o frecvență C-H deasupra lui 3 000 cm^{-1} ca și o frecvență corespunzătoare vibrației metal-oxigen în domeniul frecvențelor joase indică legătura prin oxigen.

Spectrele IR au fost, de asemenea, folosite pentru stabilirea modului de coordinare al trifluoroacetilacetonei și benzoilacetonei în combinațiile K[Pt(dicetonă)$_2$X], analoge celor cu acetilacetona.

Pentru fiecare combinaţie, absorbţia în regiunea frecvenţelor carbonil indică prezenţa unui ligand legat prin oxigen şi a unuia stabilizat în forma cetonică — coordinat prin carbonul 3.

Regiunea de frecvenţe joase a spectrului IR s-a dovedit şi pentru aceste combinaţii un criteriu foarte indicat pentru atribuirea modului de coordinare. Apariţia unor benzi la 500—600 cm^{-1} a fost atribuită vibraţiei de valenţă Pt-C, iar benzile de la frecvenţe mai joase ($\sim$440 cm^{-1}) au fost asociate cu vibraţia de valenţă Pt-O.

Wojcicki şi colaboratorii [32] semnalează o combinaţie interesantă, derivată de la carbonilul de mangan, anume $Mn(CO)_3\,py_2$ (hfac), care pare să reprezinte prima combinaţie în care această β-dicetonă substituită funcţionează ca un ligand monodentat coordinat prin carbonul 3.



Pe baza datelor spectrale IR a fost propusă structura XIV.

Din cele indicate mai sus reiese în mod clar posibilitatea β-dicetonelor de a se coordina atît prin oxigen, ca liganzi bidentaţi cît şi prin carbon ca liganzi monodentaţi.

În legătură cu această comportare este interesant de menţionat că în sistemele în care legătura apare prin oxigen, β-dicetona este coordinată în forma enolică, în timp ce în sistemele în care se stabileşte legătura metal-carbon, studiate pînă acum, β-dicetona este stabilizată în forma cetonică.

Fără îndoială că la determinarea modului de coordinare al unei β-dicetone pot contribui mulţi factori şi este posibil — ca de altfel în toate cazurile în care apar situaţii analoge — ca preferinţa pentru un mod de legare, faţă de celălalt, să depindă de o diferenţă mică de energie, între termeni mari de energie.

S-a constatat, în general, că nemetalele — halogeni, sulf, selen, telur — dau cu β-dicetonele derivaţi substituiţi la carbon, în timp ce metalele folosesc mai ales atomi de oxigen. Acest lucru a condus la concluzia că un factor care ar putea avea o contribuţie în determinarea modului de legare al β-dicetonei este electronegativitatea grupei care se leagă. O electronegativitate mare pare să favorizeze substituţia la carbon.

Deoarece s-a stabilit că electronegativitatea elementelor din a treia serie tranziţională este mult mai mare decît s-a considerat iniţial, formarea legăturilor metal-carbon în aceste combinaţii poate fi parţial atribuită acestui factor.

După cum s-a menţionat mai sus, β-dicetonele pot funcţiona ca liganzi monodentaţi şi prin intermediul electronilor π.

În cele ce urmează vor fi discutate combinaţiile în care apare acest tip de legătură.

Combinaţiile $K[Pt(acac)_2X]$ ($X = Cl^-$ sau Br^-), care după cum s-a stabilit conţin o grupare acetilacetonă legată prin carbon şi alta legată prin oxigen, reacţionează cu acizii puternici, conducînd la compuşi de culoare galbenă, care corespund formulei $H[Pt(acac)_2X]$. Aceşti „acizi" sînt substanţe sensibile la lumină, greu solubile în apă, dar solubile în solvenţi organici. Prin şedere prelungită, sau la fierbere în soluţie benzenică pierd acetilacetonă şi formează produşi polimeri de culoare roşie greu solubili $[Pt(acac)X]_n$, ale căror spectre IR indică numai legături prin oxigen.

În complecşii „acizi", gruparea acetilacetonă iniţial monodentată, legată prin carbon se rearanjează comportîndu-se ca un ligand nesaturat.

Faptul că prin reacţia cu baza corespunzătoare, complexul „acid" reface sarea de potasiu iniţială, arată că rearanjarea suferită de această grupare nu este importantă.

Pentru stabilirea modului de coordinare al acetilacetonei în combinaţiile $H[Pt(acac)_2X]$ s-a folosit spectroscopia IR şi r.m.n. (33) — în atribuirea spectrelor fiind folosiţi derivaţii deuteraţi.

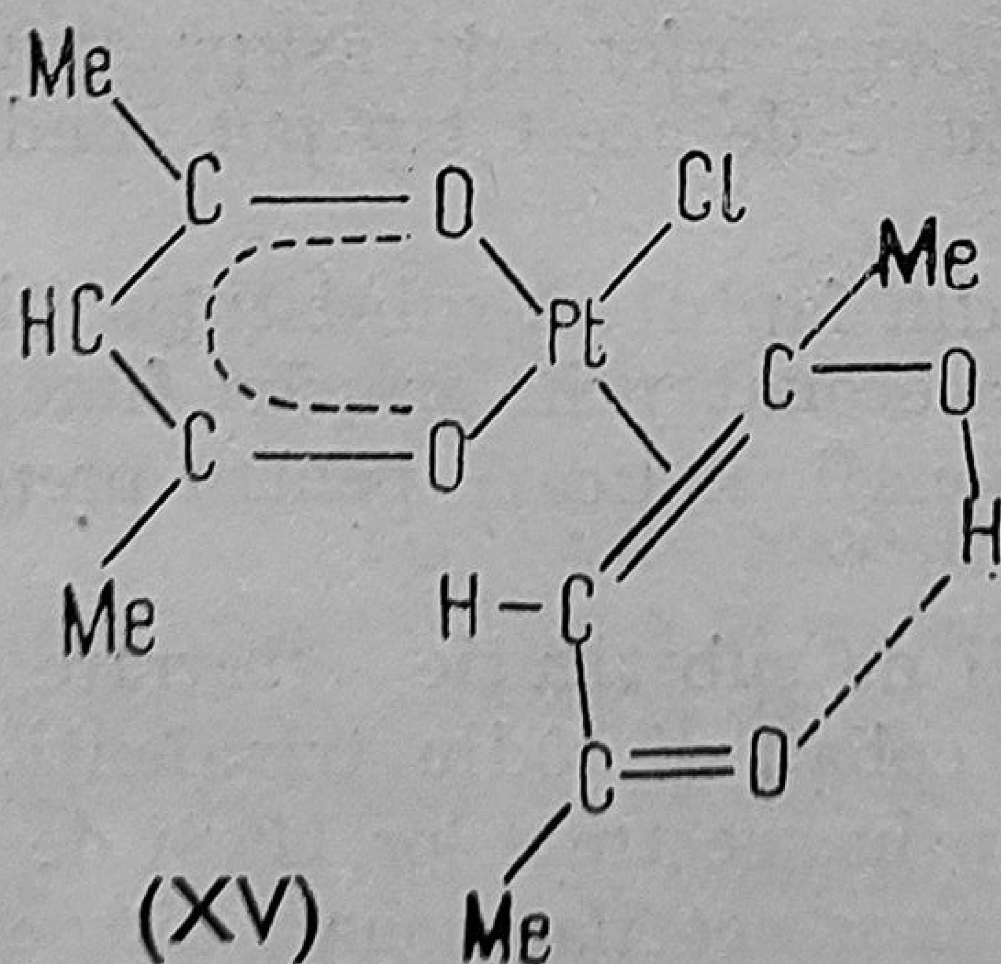
Spectrul IR al cloro-derivatului arată o bandă slabă foarte largă în regiunea 3 100 cm^{-1} care poate fi atribuită unei vibraţii O-H şi a cărei poziţie şi formă indică o legătură de hidrogen puternică.

În regiunea frecvenţelor joase se constată absenţa benzilor, atribuite vibraţiei Pt-C, în sarea de potasiu originală, în schimb sînt observate o serie de frecvenţe noi, mai slabe, atribuite, în general, grupării nelegate prin oxigen.

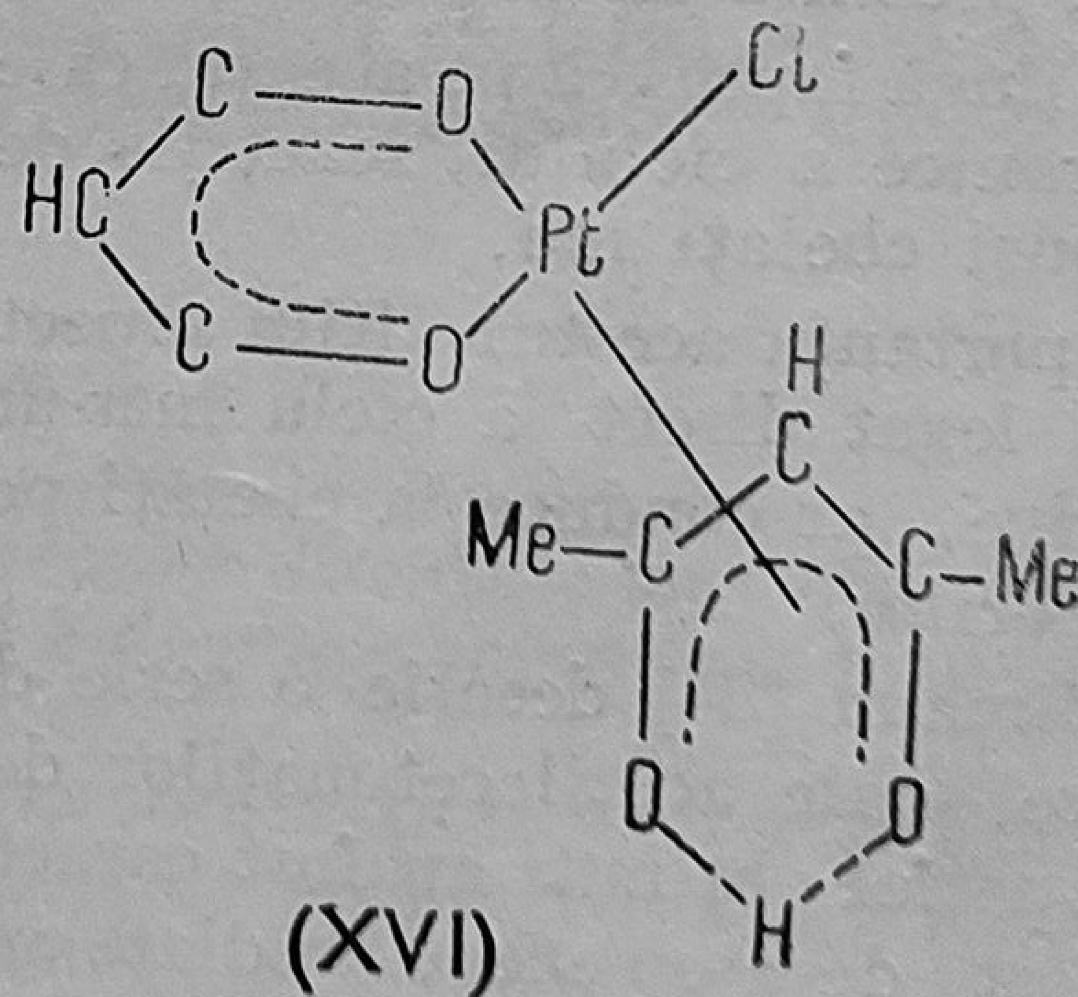
Aceste date arată că structura acetilacetonei coordinate prin carbon a fost modificată.

Datele de r.m.n. procură, de asemenea, cîteva informaţii importante pentru rezolvarea structurii acestor combinaţii, şi anume în molecula de acetilacetonă, necoordinată prin oxigen, grupările metil sînt într-o înconjurare simetrică faţă de restul moleculei, iar protonul participă la o legătură de hidrogen puternică.

Datele spectrale IR şi r.m.n. care indică pe lîngă o grupare acetilacetonă legată prin oxigen, un tip diferit de legătură metal-acac, pentru cea de-a doua grupare, pot fi interpretate pe baza structurilor:



(XV)



(XVI)

Prima structură corespunde coordinării acetilacetonei în mod asemănător unei olefine, pe cînd a doua reprezintă comportarea acesteia ca un sistem π delocalizat.

Cu toate acestea, echivalența protonilor metil care rezultă din spectrul de r.m.n., pare să favorizeze structura XVI.

Reactivitatea acetilacetonei coordinate

Stabilitatea mare a chelaților metalici cu β-dicetone, față de aceea a altor chelați a fost explicată inițial pe baza „aromaticității" acestor cicluri chelate.

Valabilitatea acestei explicații a fost ulterior discutată de o serie de cercetători. Folosind argumente bazate pe reactivitatea chimică a acetilacetonaților metalici, Collmann și colaboratorii [34] consideră că în descrierea comportării chimice a acetilacetonaților este mai indicat termenul „cvasiaromatic".

În general, coordinarea unei molecule organice la un ion metalic central poate să determine modificări radicale în reactivitatea ei chimică.

Aceste modificări pot fi determinate de schimbarea — în urma coordinării — a distribuției electronice în molecula respectivă, de legarea prin coordinare a unui centru activ din punct de vedere chimic al moleculei, sau de faptul că în urma coordinării molecula organică poate adopta o formă stereochimică specifică.

Reactivitatea chimică a acetilacetonei coordinate a stimulat un număr mare de cercetări.

Rezultatele obținute în acest sens au stabilit că acetilacetonații metalici suferă ușor reacții de substituție la carbonul central al ciclurilor chelate, cu o varietate de reactivi electrofili, comportarea chimică prevăzută pentru sisteme aromatice reactive.

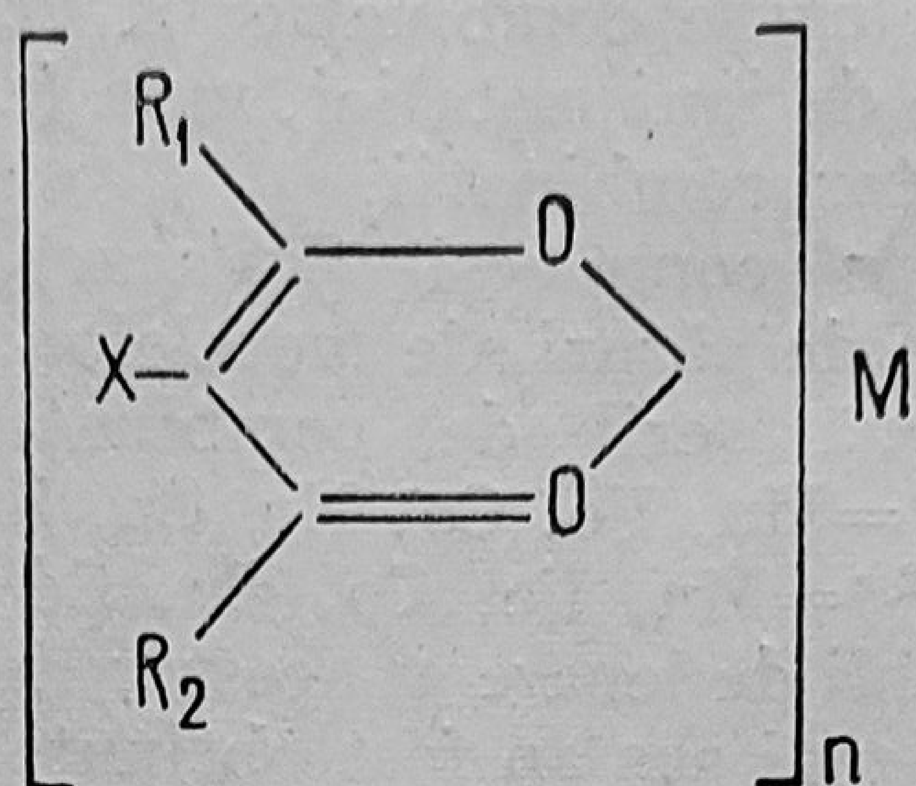
Aceste reacții de substituție ale atomului de hidrogen, legat direct la ciclu, prezintă un deosebit interes.

Pe lîngă faptul că pe această cale se pot obține informații asupra structurii electronice a ciclului, reacțiile de substituție de acest tip pot conduce la compuși chelați noi.

Importanța acestui ultim aspect reiese din faptul că substituția hidrogenului legat direct la ciclu într-un acetilacetonat prin grupări funcționale reactive, ar conduce la chelați polifuncționali indicați pentru prepararea polimerilor.

Collmann [34] descrie o serie de reacții de substituție — nitrare și formilare — ale acetilacetonaților de crom, cobalt și rodiu trivalenți. Derivații astfel obținuți au fost caracterizați prin spectrele lor IR și de r.m.n. Au fost, de asemenea, studiate reacțiile unor acetilacetonați ai metalelor bivalente cu N_2O_4, clorură de nitrosil și ionul nitrit [35].

Kluiber [36] descrie prepararea unor derivați substituiți de forma:



unde $n=2$ sau 3
X=—SCl, Cl, Br, J, SCN

Dintre aceștia interesanți sînt derivații în care X=—SCl, care se obțin prin reacția dintre acetilacetonatul metalic și diclorură de sulf, deoarece pot suferi o conversie ulterioară. Astfel, aceste combinații reacționează ușor cu diverși reactivi, ca: amine, fenoli, olefine, tiocianați.

Pornind de la ideea că valorile momentelor electrice ale grupărilor C-Cl și C-NO_2 sînt sensibile la natura atomului de carbon (C_{alif}—Cl, μ=1,93 D; C_{alif}—NO_2, μ=3,2 D; C_{arom}—Cl, μ=1,57 D; C_{arom}—NO_2, μ=4,0 D), Brook și Freiser [37] întreprind un studiu asupra momentelor electrice ale unor acetilacetonați de crom substituiți. Astfel de studii ar putea procura informații suplimentare asupra naturii ciclului chelat în combinațiile considerate.

Valoarea momentului electric, calculat din date de polarizare dielectrică, pentru chelatul mono-nitro de 3,99 D, este mult mai aproape de valoarea observată pentru cazurile în care gruparea NO_2 este legată la un atom de carbon aromatic, decît de valoarea observată pentru un atom de carbon alifatic. Această constatare este în concordanță cu ipoteza despre caracterul aromatic sau pseudoaromatic al ciclurilor chelate respective.

Cu toate acestea, valoarea 1,73 D, găsită pentru chelatul mono-clorurat este intermediară între valorile pentru cele două cazuri (alifatic și aromatic).

Acetilacetonați metalici ca liganzi

Pe lîngă metodele spectroscopice discutate mai sus, prezența grupărilor carbonil libere în molecula unei β-dicetone coordinate prin carbon poate fi pusă în evidență și pe cale chimică.

Datorită faptului că atomii de oxigen necoordinați ai unei astfel de grupări sînt centre donoare potențiale, în condițiile unei orientări cis a acestor grupări, anionii complecși respectivi pot funcționa ei înșiși ca liganzi bidentați față de alți ioni metalici.

Werner a observat că soluţiile combinaţiei $K[Pt(acac)_2Cl]$ formează precipitate colorate cu o serie de ioni metalici, nu a făcut însă nici o apreciere referitoare la natura acestor combinaţii.

Studiind reacţia ionilor complecşi $[Pt(acac)_2X]^-$ ($X=Cl^-$, Br^-) şi $[Pt(acac)_3]^-$ cu o varietate de săruri ale metalelor bivalente, Lewis şi Oldham [31] au preparat două serii de combinaţii complexe, şi anume $M[Pt(acac)_2X]_2$, unde M^{2+}=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pd, VO sau UO_2 şi $M[Pt(acac)_3]_2$, unde M^{2+}=Mn, Fe, Co, Cu, Cd sau Pd.

Informaţii asupra modului de legare al acestor liganzi în combinaţii complexe de tipurile indicate mai sus au fost obţinute din spectrele lor r.m.n. şi IR.

O primă concluzie la care se poate ajunge din studiul spectrelor unor combinaţii de forma $M[Pt(acac)_2X]_2$ este că prin coordinare, ligandul $[Pt(acac)_2Cl]^-$ nu suferă modificări importante în ceea ce priveşte legăturile în jurul atomului central de platină. Spectrele indică cele două perechi de protoni metil şi protoni 3-CH, observate şi în ligandul „liber". Scindarea protonului 3-CH al grupării legată prin carbon este micşorată puţin la coordinare, dar valoarea ei mare indică legătura C—Pt. Coordinarea lasă neafectată deplasarea chimică a protonului 3-CH al anionului coordinat prin oxigen, dar modifică această deplasare pentru protonul grupării legate prin carbon.

Spectrele IR ale acestor combinaţii indică coordinarea anionului $[Pt(acac)_2X]^-$ prin atomii de oxigen ai grupării acetilacetonă legată prin carbon la platină.

Prezenţa în spectrele acestor combinaţii, a frecvenţelor acetilacetonei coordinate la platină prin oxigen, arată că această porţiune a moleculei nu a fost afectată prin coordinarea ligandului. Cea mai importantă modificare observată în spectrele acestor combinaţii — ca o consecinţă a coordinării — este deplasarea benzii atribuită „carbonilului liber" de la 1695 cm^{-1} la 1624 cm^{-1}, ceea ce indică coordinarea metalului la grupele carbonil ale acetilacetonei, coordinată prin carbon în ligandul „liber".

Modificările observate în spectrele combinaţiilor $M[Pt(acac)_3]_2$, faţă de spectrul sării de potasiu arată că cel puţin una din grupările acetilacetonă coordinată prin carbon în ligandul „liber" se leagă, într-un mod asemănător, aceluia discutat pentru ionii $[Pt(acac)_2X]^-$.

Pentru lămurirea stereochimiei acestor combinaţii au fost studiate proprietăţile lor magnetice şi spectrele lor electronice. Datele astfel obţinute indică o structură hexacoordinată octaedrică.

[1] Wickenden, A. E. şi Krause, R. A. *Inorg. Chem*. 3, 405, (1965).
[2] Pavkovic, S. F. şi Meek, D. W. *Inorg. Chem*. 4, 1091, (1966).
[3] Cotton, F. A. Soderberg, R. H. şi Goodgame, D. M. L. *Inorg. Chem*. 2, 1162, (1963).

[4] Cotton, F. A. și Soderberg, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2402, (1963).
[5] Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* 4, 1042, (1965).
[6] Curtis, N. F. și Curtis, Y. M. *Inorg. Chem.* 4, 804, (1966).
[7] Chatt, J., Duncanson, L. A. și Lewis, J. *J. Chem. Soc.* (1959), 4073.
[8] Goodgame, D. M. L. și Hichmann, M. A. *Inorg. Chem.* 4, 721, (1965).
[9] Buffagni, S., Valfarino, L. M. și Quagliano, J. V. *Inorg. Chem.* 4, 480, (1964).

[10] Goodgame, D. M. L. și Hitchmann, M. A. *J. Chem. Soc.* (1967), 612.
[11] Joesten, M. D. și Nykerk, K. M. *Inorg. Chem.* 3, 548, (1964).
[12] Popp, C. J. și Joesten, M. D. *Inorg. Chem.* 4, 1418, (1965).
[13] Bullen, G. L., Moson, R. și Pauling, P. *Nature*, 189, 291, (1961).
[14] Fay, R. C. și Piper, T. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 500, (1963); 84, 2 303, (1962).
[15] Dunne, T. G. și Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* 2, 263, (1963).
[16] Hammond, G. S., Nonhebel, D. C. și Chin-Hua, S. W. U. *Inorg. Chem.* 2, 73, (1963).

[17] Cox, M., Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* (1965), 2840.
[18] Raghava Ray, B. S. V. *Ind. J. Chem.* 4, 143, (1966).
[19] Melby, L. R., Rose, N. J., Abramson, E. și Caris, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5117, (1964).

[20] Collman, J. P. și Kittleman, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3529, (1961).
[21] Martin, B. B. și Fernelius, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2342, (1959)
[22] Palmer, R. A., Fay, R. C. și Piper, T. S. *Inorg. Chem.* 3, 875, (1964).
[23] Pike, R. M. și Luongo, R. R. J. *Am. Chem. Soc.* 87, 1403, (1965); 88, 2972, (1966).

[24] Archer, R. D. și Catsoradis, B. P. *Inorg. Chem.* 5, 1 584, (1965).
[25] Boucher, L. J. și Bailar, C. J. *Inorg. Chem.* 3, 589, (1964).
[26] Grove, D. E., Johnson, N. P. și Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* (1965), 490.

[27] Nakamoto, K., Carthy, P. J. și Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1272, (1961).

[28] Swallow, A. G. și Truter, M. R. *Proc. Roy. Soc.* A. 245, 205, (1960). *Proc. Chem. Soc.* (1961), 166; *Nature*, 195, 1 278, (1962).

[29] Figgis, B. N. *Nature*, 195, 1278, (1962)
[30] Lewis, J., Long, R. F. și Oldham, C. *J. Chem. Soc.* (1965), 6740.
[31] Gilson, D., Lewis, J. și Oldham, C. *J. Chem. Soc.* (1966), 1453.

[32] Hartman, F. A., Kilner, M. și Wojcicki, A. *Inorg. Chem.* 6, 34, (1967).
[33] Gilson, D., Lewis, J. și Oldham, C. *J. Chem. Soc.* (1967), 72.
[34] Collmann, J. P. *J. Phys. Chem. Ind.* (1960), 1213.
[35] Djordjevic, C. Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* (1962), 4778.
[36] Kluiber, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3030, (1961).
[37] Brook, R. H. și Freiser, H. *Inorg. Chem.* 5, 2078, (1966).

2. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI CU ATOMI DONORI OXIGEN ȘI AZOT. COMBINAȚII COMPLEXE CU BAZE SCHIFF

a. INTRODUCERE

Combinațiile complexe care vor fi descrise în acest capitol conțin ca liganzi baze Schiff, adică substanțe organice, obținute prin condensarea unei amine primare cu un compus conținînd o grupare carbonil activă, și care în consecință se caracterizează prin prezența grupării azometin —RC=N—

Bazele Schiff, care pot funcționa ca liganzi cu proprietăți de coordinare deosebite, conțin, în general o grupare funcțională, de obicei OH, suficient de aproape de locul de condensare, astfel încît prin reacția cu un ion metalic central să se poată forma un ciclu chelat de cinci sau șase membri. Posibilitățile multiple pe care le oferă sinteza unor astfel de sisteme, au permis prepararea unei game foarte variate de liganzi baze Schiff, de cele mai diferite tipuri structurale.

Datorită acestui fapt, bazele Schiff, care ocupă o poziție cu totul specială printre liganzii de chelare, prezintă o gamă foarte variată de posibilități de coordinare la un atom central.

Această comportare este determinată în primul rînd de caracterul potențial polidentat al acestor liganzi — au fost preparate baze Schiff bi, tri-, tetra-, penta- și hexadentate, iar în al doilea rînd de faptul că particularitățile structurale și electronice ale acestor liganzi determină stereochimii foarte variate în combinațiile pe care le formează cu diferite metale.

Aceste particularități ale liganzilor baze Schiff au permis prepararea unor serii de combinații complexe cu un metal dat, ale căror proprietăți au putut fi modificate, mai mult sau mai puțin sistematic, în funcție de modificările stereochimice și electronice ale ligandului.

Deoarece dintre combinațiile complexe conținînd ca liganzi baze Schiff, acelea cu salicilaldimine au fost cel mai mult studiate, în cele ce urmează vor fi prezentate unele particularități ale combinațiilor complexe conținînd ca liganzi salicilaldimine bi- și polidentate.

b. COMBINAȚII COMPLEXE CU SALICILALDIMINE

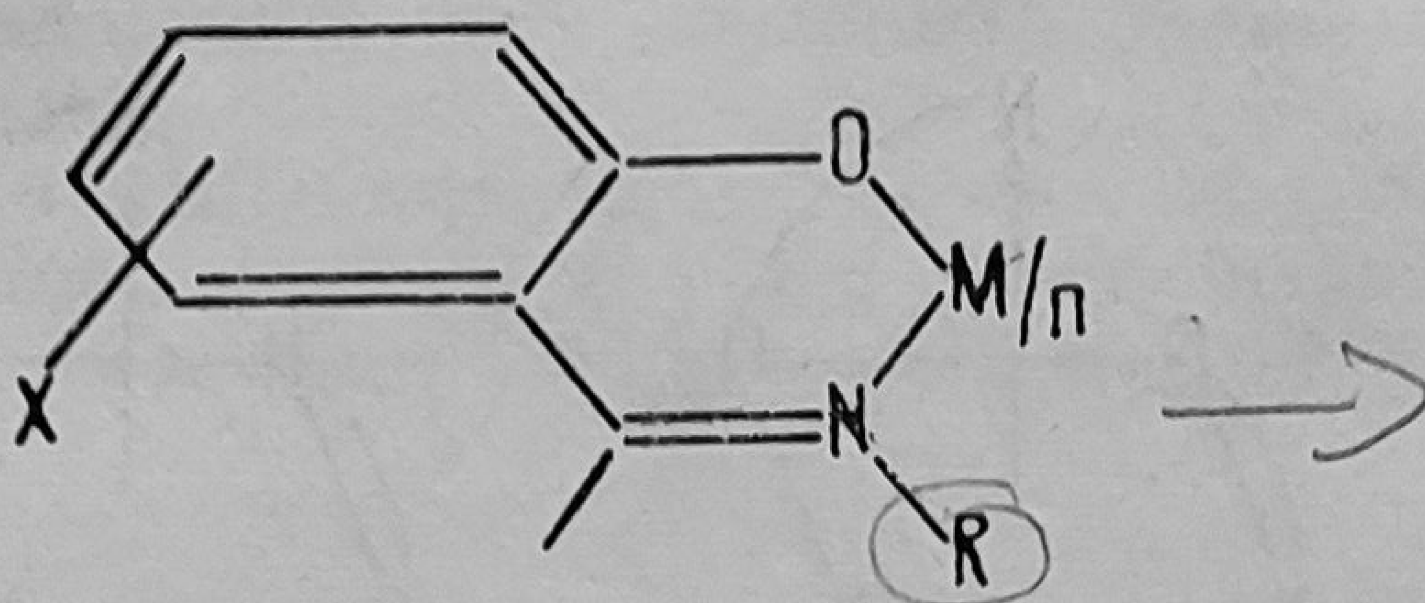
Combinațiile complexe ale metalelor tranziționale cu baze Schiff derivate de la salicilaldehide prezintă un interes considerabil — ceea ce justifică și numărul mare de lucrări efectuate în ultima vreme în acest domeniu — pentru următoarele motive :

— Combinațiile complexe conținînd acești liganzi prezintă o varietate mare de structuri de coordinație.

— Unele din aceste combinații există în mai multe modificații cristaline.
— În unele cazuri stereochimia acestor combinații este atît de labilă, încît conduce la configurații moleculare diferite în soluție față de acela în stare solidă.

Această ultimă comportare explică o altă caracteristică a combinațiilor de acest tip, și anume existența, în soluție sau în topitură, a unor echilibre configuraționale între diferitele modificații structurale.

Combinații complexe cu baze Schiff funcționînd ca liganzi bidentați. Cele mai simple baze Schiff, care pot funcționa ca liganzi bidentați, sînt acelea care se obțin prin condensarea oxialdehidelor cu amine primare, anume salicilaldimine de forma o$-HOC_6H_5-CH=NR$, unde R poate fi H sau alchil. Combinațiile complexe în care aceste baze Schiff funcționează ca liganzi bidentați pot fi reprezentate schematic ca:



Cu astfel de liganzi au fost obținute combinații complexe cu structura tetra- sau hexacoordinată de la un număr mare de metale tranziționale.

Stereochimia combinațiilor de acest tip general, ca de altfel stereochimia tuturor combinațiilor complexe cu baze Schiff, prezintă o serie de particularități deosebit de interesante. Astfel în unele combinații cu structură tetracoordinată, ionul metalic central manifestă tendința de a-și mări numărul de coordinație efectiv prin interacție cu poziții bogate în electroni ale moleculelor adiacente. Consecința unei asemenea interacții intermoleculare este un proces de asociere. În al doilea rînd, structura moleculară detaliată a acestor combinații depinde de natura substituentului R. Condițiile în care poate avea loc un proces de asociere intermoleculară ca și contribuția acestui efect, la determinarea proprietăților generale ale acestor combinații, au fost discutate la capitolul „Echilibre configuraționale".

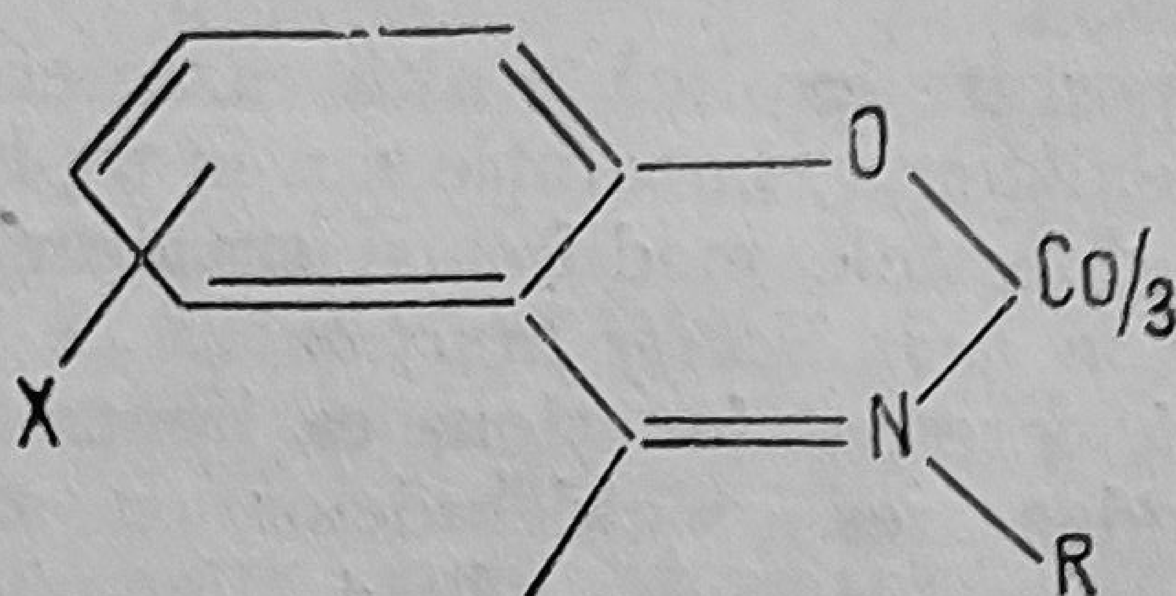
În același capitol s-a arătat, de asemenea, în ce măsură structurile moleculare detaliate ale combinațiilor de acest tip sînt afectate de natura substituenților R și X.

În general, se poate spune că pentru un substituent R puțin voluminos, sistemul respectiv adoptă o configurație trans-plană.

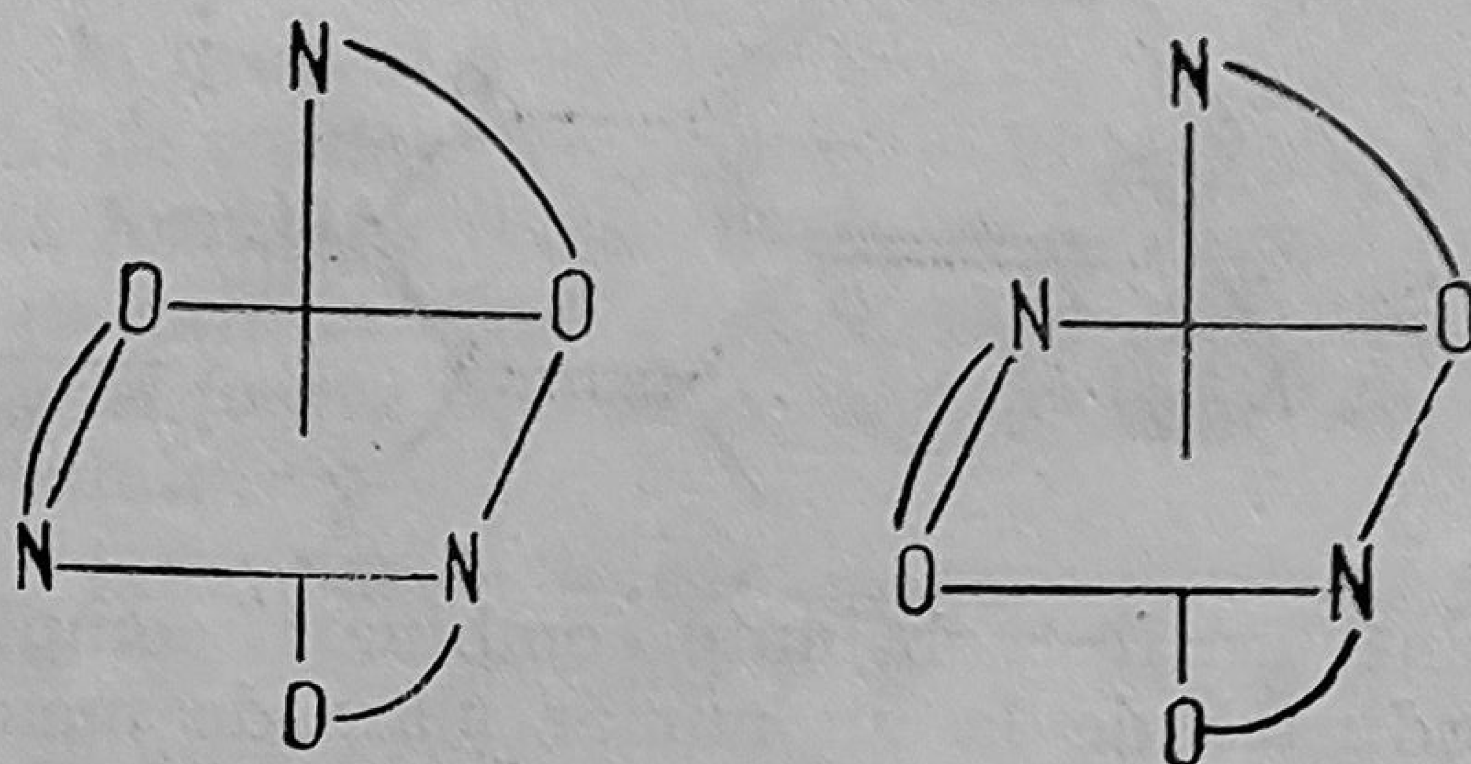
Dacă substituentul R este suficient de mare, se constată o deviere de la stereochimia obișnuită a metalului respectiv, care la limită, datorită unei îngrămădiri sterice foarte pronunțate, poate să conducă la o structură cvasitetraedrică. În cazurile în care influența substituentului R situează sistemul foarte aproape de cele două structuri limită posibile (de exemplu, $R=i-Pr$) un rol important revine substituentului X la ciclu; configurația adoptată fiind determinată de natura și poziția acestui substituent.

Pe lîngă combinații cu structură tetracoordinată au fost, de asemenea,

preparate şi studiate combinaţii cu structură hexacoordinată. Printre acestea sînt combinaţiile cobaltului trivalent cu formula generală.



Asimetria acestor liganzi face posibilă existenţa izomerilor geometrici cis şi trans, cu configuraţiile:



Cu toate acestea, combinaţiile respective au fost obţinute în stare solidă într-o singură modificaţie.

Pe baza măsurătorilor de moment de dipol ca şi pe baza studiilor r.m.n. s-a stabilit configuraţia trans a acestor combinaţii [1, 2].

Altă particularitate interesantă a combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale cu salicilaldimine N- substituite de tipul celor indicate mai sus este proprietatea unora din acestea de a exista în mai multe modificaţii cristaline.

După cum se ştie pentru unele combinaţii de nichel cu salicilaldimine N- substituite, echilibrul plan pătrat-tetraedric în solvenţi care nu coordinează a fost stabilit în mod definitiv.

În stare solidă însă în funcţie de natura substituenţilor R şi X, aceste combinaţii sînt fie diamagnetice şi deci plan-pătrate, fie paramagnetice şi deci pseudotetraedrice. Factorii sterici intramoleculari responsabili pentru echilibrul plan pătrat-tetraedric care se stabileşte în soluţie pot fi favorizaţi sau defavorizaţi de forţele de reţea, ceea ce conduce fie la o configuraţie, fie la alta.

Lucrări recent efectuate în acest sens au stabilit labilitatea geometriei unora din aceste combinaţii, chiar în stare solidă, ceea ce conduce la cazuri de izomorfism anormal.

Pornind de la ideea că numai combinaţiile tetraedrice ale nichelului sînt izostructurale cu cele de zinc corespunzătoare, care par a fi tetraedrice independent de natura lui R şi X, Chakravorty [3] a reuşit să inducă o configuraţie forţată în combinaţiile diamagnetice plane de nichel. Deşi aceste

combinaţii nu sînt izostructurale cu combinaţiile de zinc, introduse în reţeaua acestora, pot adopta o structură tetraedrică. Cu alte cuvinte, două combinaţii, cu structuri cristaline individuale, complet diferite, pot forma cristale mixte în urma unei modificări forţate în geometria moleculară a unei combinaţii.

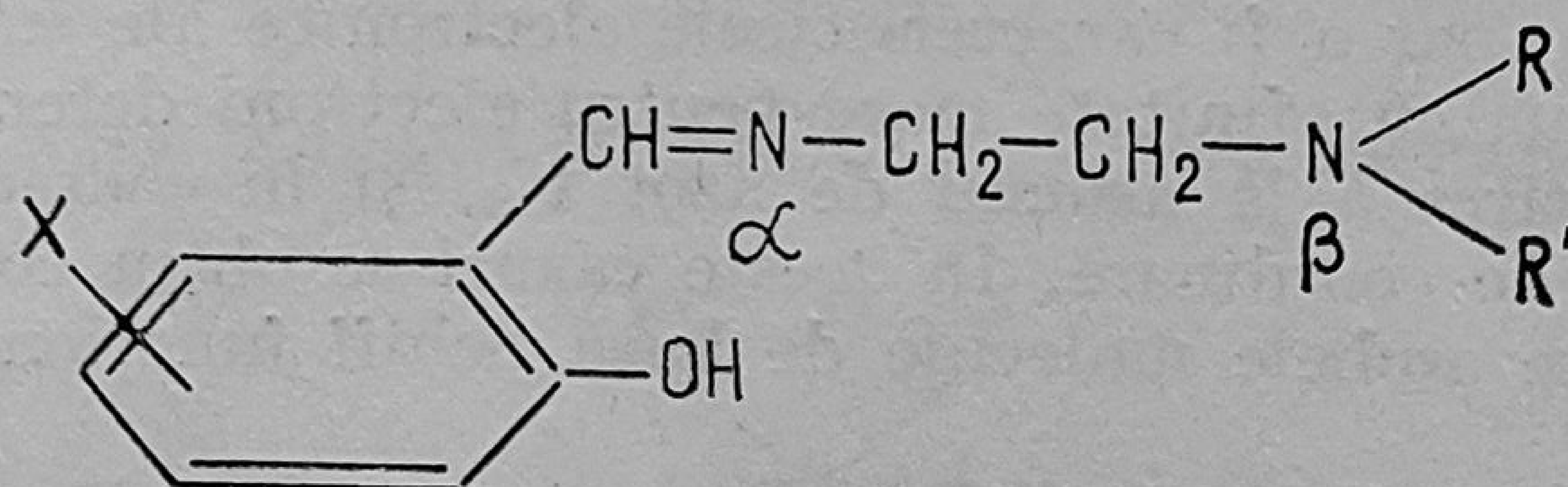
Prezenţa nichelului tetraedric în aceste cristale mixte a fost confirmată de comportarea magnetică ca şi de spectrele de absorbţie ale acestora.

Încercările de a induce o astfel de configuraţie forţată în combinaţiile care în solvenţi inerţi nu prezintă un echilibru plan pătrat-tetraedric au rămas fără rezultat. Astfel, de exemplu, combinaţia de nichel pentru care $R=n-C_4H_9$, $X=H$, are o configuraţie plană atît în stare solidă cît şi în soluţii de solvenţi care nu coordinează. O asemenea combinaţie nu poate admite o configuraţie tetraedrică, prin introducere în reţeaua combinaţiei de zinc corespunzătoare.

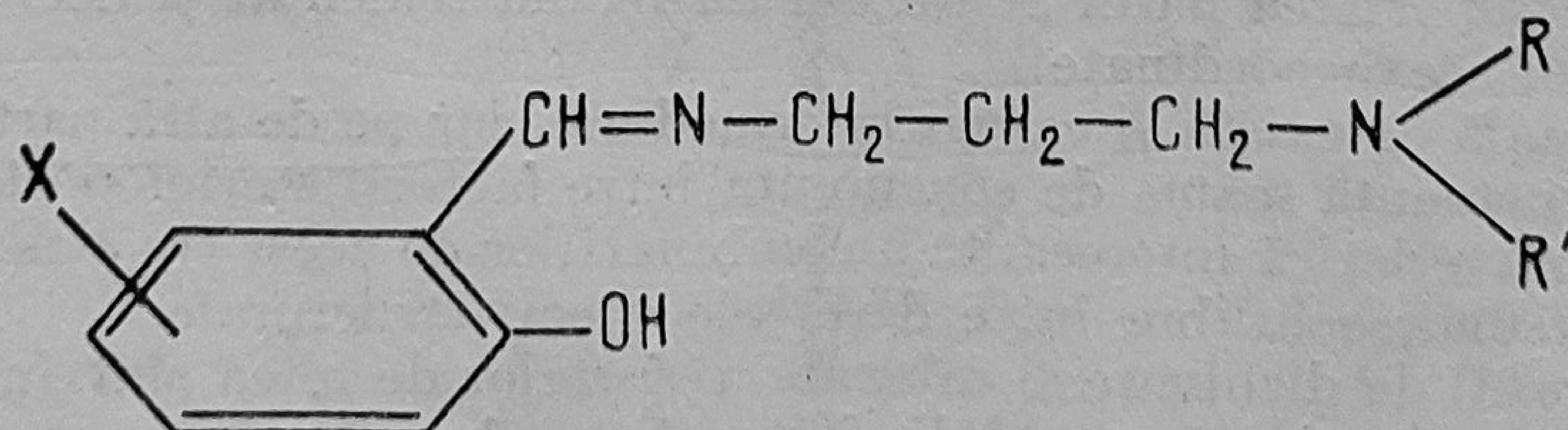
Aceasta înseamnă că o configuraţie forţată şi deci un „izomorfism anormal", cum îl numeşte autorul poate să apară numai la acele combinaţii pentru care factorii sterici necesari unei geometrii tetraedrice sînt prezenţi în mod potenţial.

Combinaţii complexe cu baze Schiff tridentate

Un loc deosebit în cercetările recent efectuate asupra combinaţiilor complexe aparţinînd acestui tip general, îl ocupă combinaţiile în care liganzii sînt baze Schiff obţinute din condensarea salicilaldehidelor substituite la ciclu cu etilendiamine N, N-substituite sau cu trimetilendiamine, N, N-substituite cu formulele generale indicate mai jos:



(X-Salen-N(R)R')



(X-Saltn-N(R)R')

Înainte de a descrie diversele tipuri de combinaţii pe care metalele tranziţionale le formează cu liganzii de acest tip este indicat să se prezinte

cîteva aspecte referitoare la particularităţile structurale şi electronice ale acestor liganzi cu consecinţe stereochimice importante.

În molecula unei baze Schiff atomul de azot, al grupei azometin (azotul N_{α}) este hibridizat plan (sp^2). Din această cauză, atomul de carbon al grupei metilen legată la acest atom de azot trebuie să fie situat în planul definit de acest atom, atomul de oxigen şi atomul metalic central. Aceasta înseamnă că în sistemele în care o bază Schiff de tip Salen funcţionează ca ligand tridentat, atomul de azot N_{β}, este forţat să se situeze în aproximativ acelaşi plan. Consecinţa acestui fapt este formarea unei combinaţii octaedrice cu configuraţia cis. Dacă ligandul este o bază Schiff de tip Saltn, gruparea metilen suplimentară oferă o flexibilitate mai mare lanţului lateral, astfel încît atomul de azot N_{β} poate ocupa poziţiile din vîrful octaedrului, făcînd astfel posibilă realizarea unei configuraţii trans-octaedrice. Astfel de combinaţii au şi fost obţinute. Diferenţele în efectele inductive şi volumul substituenţilor R şi R′ determină grade diferite de distorsiune de la această configuraţie.

O altă particularitate a acestor liganzi baze Schiff este aceea referitoare la capacitatea lor de coordinare. În funcţie de natura substituenţilor R, R′ şi X, şi mai exact în funcţie de cerinţele sterice şi proprietăţile lor electronice, bazele Schiff de tipul indicat mai sus pot funcţiona ca liganzi bi- sau tridentaţi, conducînd la combinaţii complexe octaedrice sau tetracoordinate (plane sau tetraedrice). În unele cazuri au fost separate şi combinaţii pentacoordinate în care un ligand funcţionează bi-, iar celălalt tridentat.

Contribuţia factorului steric la determinarea stereochimiei acestor combinaţii este evidentă şi poate fi înţeleasă, în general, în sensul că substituenţi R şi R′ voluminoşi împiedică coordinarea azotului N_{β} la atomul central.

Cu toate acestea factorul principal care guvernează stereochimia combinaţiilor de acest tip par a fi caracteristicele electronice ale substituenţilor R şi R′. Substituenţi cu afinitate mare pentru electroni determină o scădere a densităţi de sarcină la atomul de azot N_{β}, şi în consecinţă o scădere a capacităţii lui de coordinare. În aceste cazuri se obţin combinaţii tetracoordinate în care ambele molecule de bază Schiff funcţionează ca liganzi bidentaţi.

Dimpotrivă dacă substituenţii R şi R′ se caracterizează prin proprietatea de a elibera electroni, atomul de azot N_{β} devine un donor puternic, ceea ce determină comportarea bazei Schiff, ca un ligand tridentat şi deci formarea combinaţiilor hexacoordinate.

Fără îndoială că există şi cazuri intermediare, iar pe de altă parte trebuie ţinut în permanenţă seama de concurenţa între factorii sterici şi electronici.

O altă caracteristică interesantă a combinaţiilor de acest tip este existenţa în soluţie a unor echilibre între diversele specii structurale.

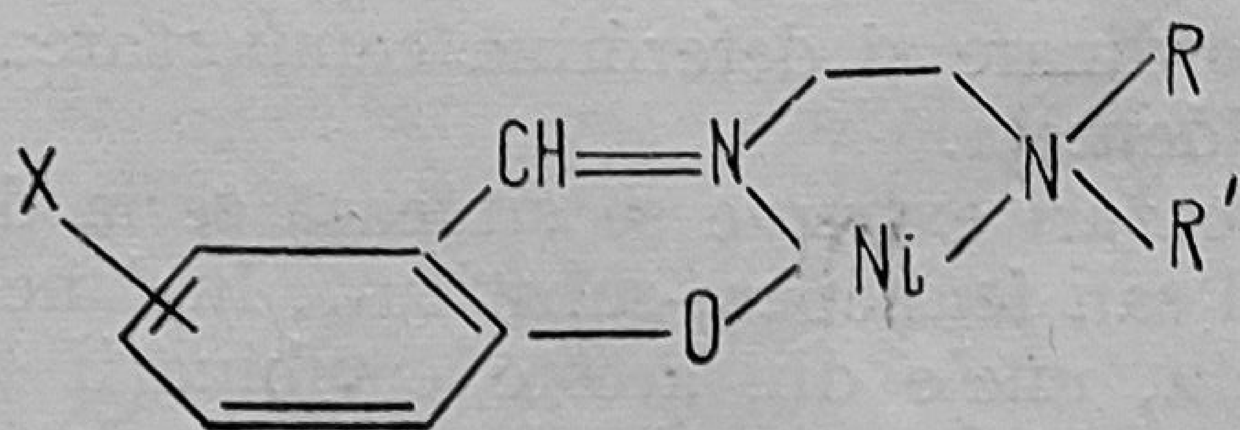
Prin procesul de dizolvare şi relaxare al forţelor de reţea sînt îndepărtate constrîngerile care în stare solidă forţează combinaţia într-o configuraţie dată.

Datorită acestui fapt, diferitele modificaţii structurale ale acesteia pot exista în soluţie, într-un echilibru determinat numai de energiile libere ale

speciilor dizolvate. În aceste condiții unul sau ambii atomi de azot N_β, coordinați la atomul metalic, în combinații octaedrice sau pentacoordinate în stare solidă se pot desprinde, conducînd la combinații penta-, sau tetracoordinate, și invers.

Combinații complexe cu baze Schiff de tip Salen-N(R)R'. Cercetările efectuate în ultima vreme în acest domeniu au studiat capacitatea de coordinare a bazelor Schiff, de tip Salen-N(R)R', la ioni ai metalelor tranziționale din prima serie (Ni, Co, Cu, V,).

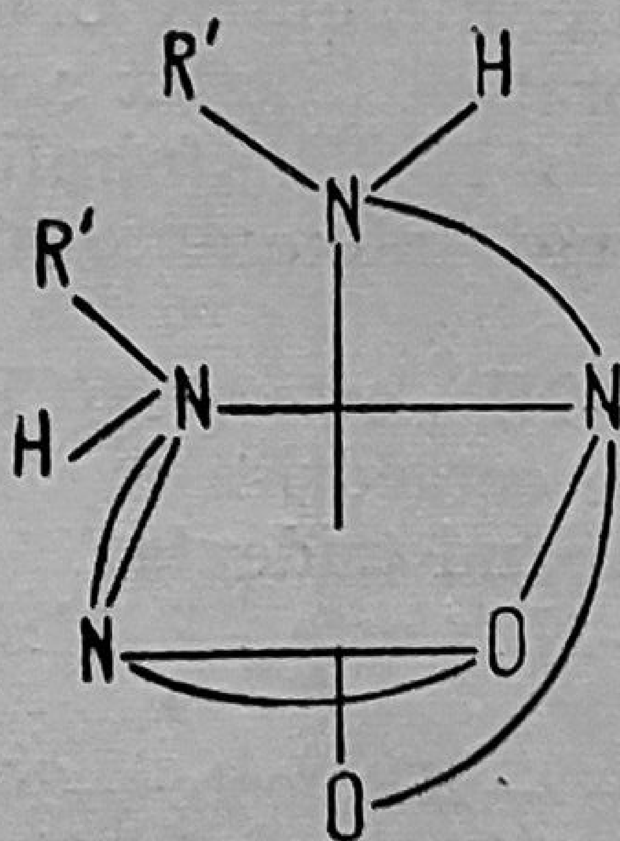
Astfel, Sacconi și colaboratorii [4] au preparat o serie de combinații complexe de nichel, cu formula generală, $[X\text{-Salen-N(R)R'}]_2Ni$, care pot fi reprezentate:



În funcție de natura substituenților X, R și R', aceste combinații pot fi hexa- sau tetracoordinate.

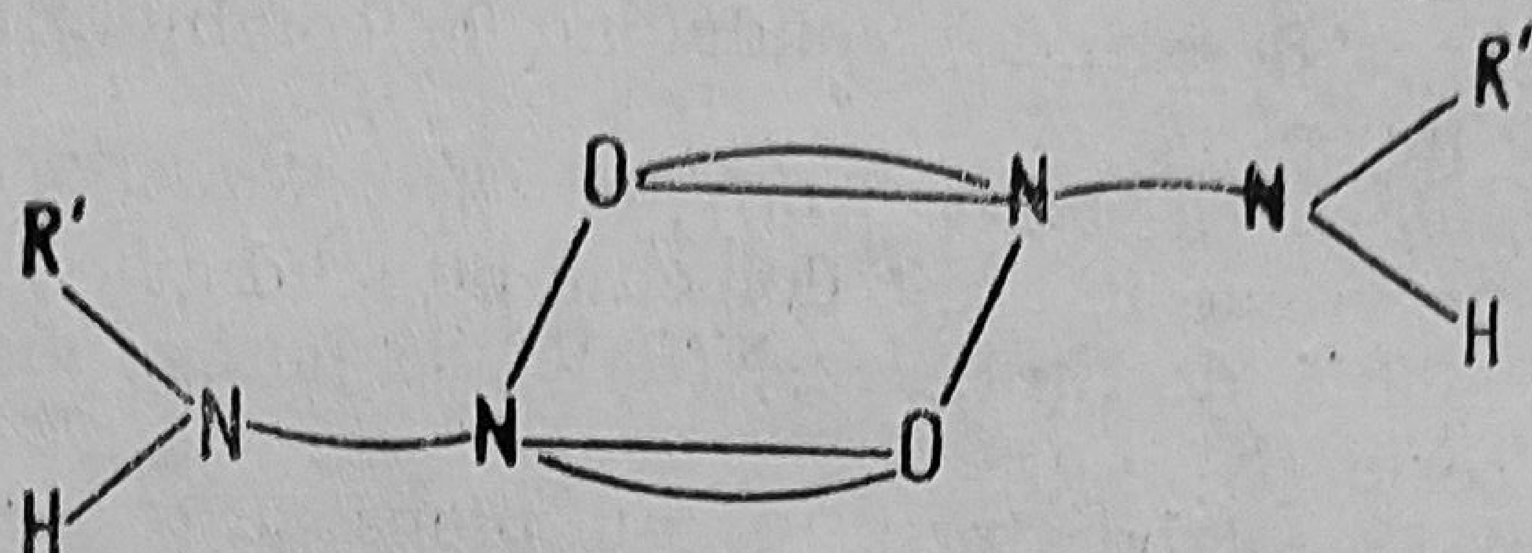
Cînd R=H și R'=n-alchil sau benzil, combinațiile obținute sînt paramagnetice în stare solidă, valoarea momentului magnetic variind de la 3,05 la 3,30 M.B., în funcție de natura substituentului X. Spectrele de absorbție ale acestor combinații în stare solidă ca și acelea ale soluțiilor lor în solvenți care nu coordinează, indică o configurație octaedrică distorsionată. Măsurătorile de greutate moleculară nu arată nici un proces de asociere, astfel încît posibilitatea unei structuri polimere poate fi exclusă. De asemenea, combinațiile de tipul considerat nu formează aducți cu piridina.

Toate aceste date indică o structură octaedrică de forma:



Pe de altă parte combinațiile în care R=H, R'=fenil o-substituit și R=CH_3, fenil, R'=fenil, sînt diamagnetice atît în stare solidă cît și în solvenți „inerți", independent de natura substituentului X din ciclu. Cu piridina, aceste combinații formează aducți octaedrici.

Datele indicate mai sus pe de o parte, spectrele de absorbţie şi valorile foarte mici obţinute pentru momentele de dipol ale acestor combinaţii pe de altă parte, conduc la atribuirea unei structuri trans-plane:



Repulsia sterică a substituenţilor legaţi la atomul de azot N_{β}, ca şi efectele lor electronice — radicalii fenil atrag electroni — împiedică acest atom donor de la coordinare şi determină comportarea bazelor Schiff, respective ca liganzi bidentaţi.

Între aceste două cazuri extreme se situează seria de combinaţii pentru care R=H, R'=fenil sau fenil para-substituit. În funcţie de natura substituentului X din ciclu, unele din aceste combinaţii sînt diamagnetice în stare solidă, deci plan-pătrate, în timp ce altele sînt paramagnetice, deci octaedrice.

Repulsiile sterice mai mici, în cazul unei grupări aril para-substituite, faţă de cazul substituţiei în orto — cazul discutat mai sus — explică posibilitatea de coordinare în aceste combinaţii, a azotului N_{β}. Factorul determinant al configuraţiei adoptate de o combinaţie complexă dată, probabil printr-un efect electronic, este în aceste cazuri, natura substituentului X.

Dacă X=H, 3-CH_3, 5-NO_2, 5, 6-benzo, configuraţia preferată este cea plan-pătrată, în timp ce X=3-Cl, 5-Cl sau 3, 4-benzo favorizează o structură octaedrică.

Din cele indicate mai sus reiese că în funcţie de natura substituenţilor R, R' şi X, atomii de azot terminali (N_{β}) ai ligandului pot să participe la coordinare, conducînd la combinaţii cu structură octaedrică, sau pot fi împiedicaţi de la coordinare, conducînd la combinaţii cu structură plan-pătrată.

Altă serie de combinaţii ale nichelului bivalent de acelaşi tip general, obţinute de Sacconi şi colaboratori [5] sînt acelea în care R=R' şi $-NR_2$ este $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-N(CH_2)_4$(pirolidino) sau $-N(CH_2)_5$(piperidino). Dintre acestea, cele mai interesante sînt combinaţiile pentru care $-NR_2=-N(C_2H_5)_2$.

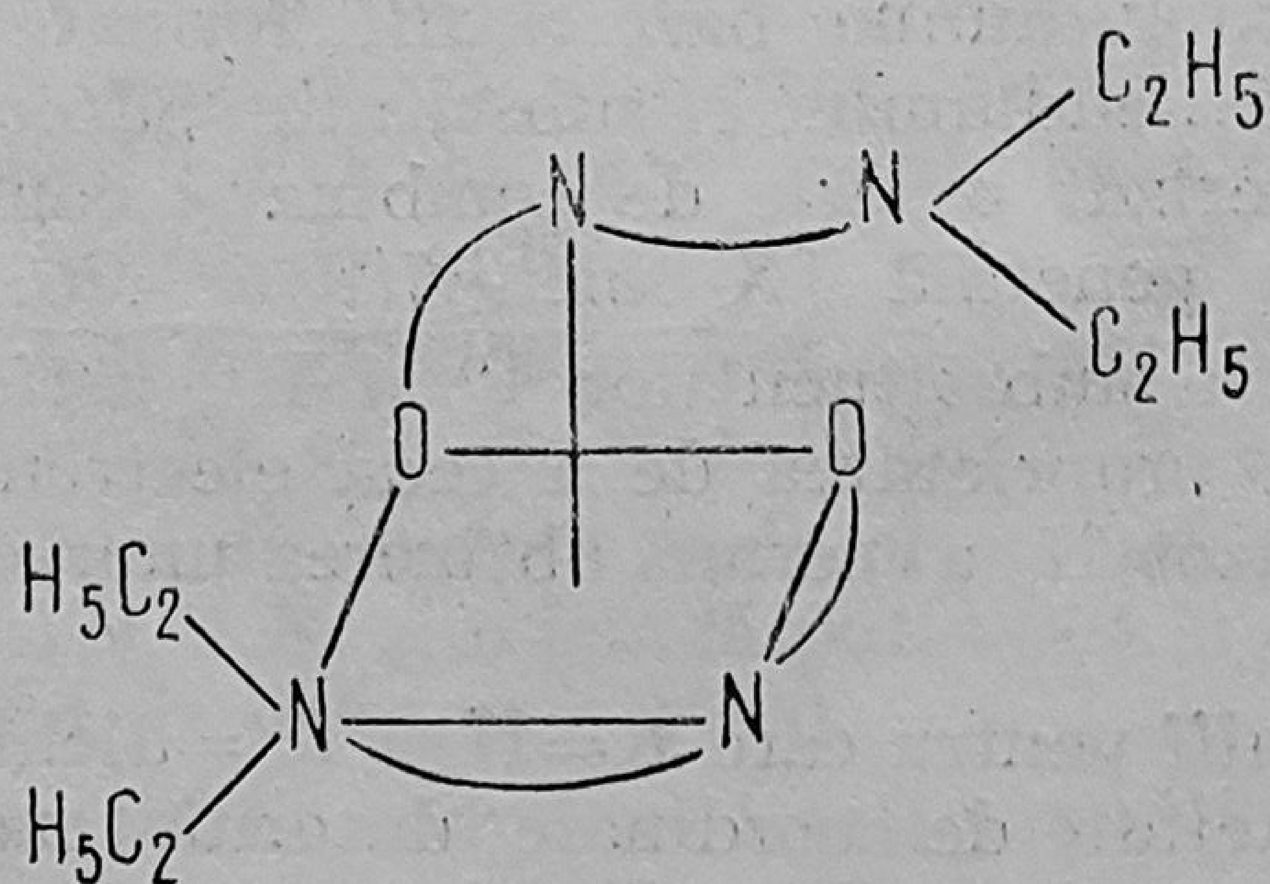
Combinaţiile pentru care $-NR_2$ este $-N(CH_3)_2$ sau $-N(CH_2)_4$ sînt paramagnetice şi au o configuraţie octaedrică distorsionată, ceea ce indică comportarea bazei Schiff ca un ligand tridentat.

Combinaţiile pentru care $-NR_2$ este $-N(CH_2)_5$ sînt diamagnetice şi au o configuraţie plan-pătrată.

Pentru combinaţiile în care $-NR_2$ este $-N(C_2H_5)_2$ s-au stabilit în stare solidă trei tipuri de configuraţii în funcţie de natura substituentului X, ca factor determinant. Astfel cînd X=H, se obţine o combinaţie paramagnetică, căreia pe baza spectrului de reflexie i s-a atribuit o configuraţie octaedrică; cînd X=3-CH_3, 5-CH_3, 5-C_2H_5, 5-NO_2 sau 5, 6-benzo se obţin combinaţii

diamagnetice cu configuraţie plană. Cu baze Schiff pentru care X=3—Cl, 5-Cl sau 3, 4-benzo se obţin, de asemenea, combinaţii paramagnetice. Spectrele de reflexie ale acestor ultime combinaţii însă nu sînt compatibile nici cu o structură tetraedrică, nici cu una octaedrică, regulată sau distorsionată.

Analiza structurală cu raze X [6] efectuată asupra combinaţiei pentru care $-NR_2=-N(C_2H_5)_2$ şi X=5-Cl, stabileşte o structură pentacoordinată. Aceasta înseamnă că o moleculă de bază Schiff funcţionează ca ligand tridentat, iar a doua ca ligand bidentat cu gruparea $-N(C_2H_5)_2$ necoordinată. Poliedrul de coordinaţie poate fi descris ca o piramidă pătrată distor-



sionată, cu atomul de nichel situat puţin deasupra planului bazei. Cele mai multe dintre aceste combinaţii prezintă în soluţie în solvenţi inerţi, momente magnetice efective intermediare între 0 şi 3,3 M.B. Acest lucru indică prezenţa unor echilibre structurale între specii plane diamagnetice şi specii în care starea fundamentală a atomului de nichel este o stare triplet. Spectrele de absorbţie confirmă această comportare.

Măsurătorile magnetice permit aprecierea cu un grad de aproximaţie satisfăcător, a cantităţii totale de specii diamagnetice.

Deoarece formele pentacoordinate şi octaedrice au acelaşi moment magnetic, ele nu pot fi distinse una de alta pe această cale.

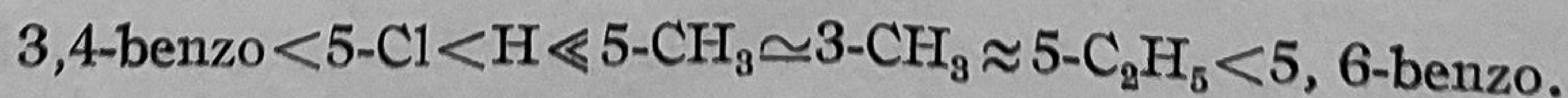
O anumită indicaţie, deşi nu foarte riguroasă, asupra proporţiilor relative de specii pentacoordinate, octaedrice, şi plane se poate obţine din intensităţile benzilor caracteristice ale spectrelor acestor soluţii.

Datele existente arată, că în soluţiile combinaţiilor de tipul indicat mai sus, se stabileşte un echilibru care poate fi reprezentat prin următoarea schemă:

forma octaedrică paramagnetică
I ⇅ II formă plană diamagnetică
formă pentacoordinată paramagnetică ⇌

În soluţiile combinaţiilor pentru care $-NR_2=-N(C_2H_5)_2$ sînt prezente toate cele trei specii tetra-, penta- şi hexacoordinate.

În funcţie de natura substituentului X, cantitatea de specie diamagnetică plană variază în ordinea :



$$3,4\text{-benzo} < 5\text{-Cl} < H \ll 5\text{-}CH_3 \simeq 3\text{-}CH_3 \approx 5\text{-}C_2H_5 < 5,6\text{-benzo}.$$

Din comportarea acestor combinaţii reiese că efectul substituentului X este asemănător efectului acestui substituent asupra echilibrului plan pătrat-tetraedric, care se stabileşte în combinaţiile de tipul (N-sec-alchil-salicilaldimină)$_2$Ni, unde substituentul benzo în poziţia 5, 6 induce în cea mai mare măsură forma diamagnetică, în timp ce în poziţia 3, 4 induce configuraţia tetraedrică într-o măsură mai mare decît oricare alt substituent.

Rolul substituentului X în fixarea stereochimiei unei combinaţii date trebuie să fie atribuit atît efectelor sterice cît şi electronice ale acestuia.

Folosind liganzi analogi anume baze Schiff, formate de la salicilaldehide substituite la ciclu şi etilendiamine N-substituite, Sacconi şi colaboratorii [7] au preparat şi caracterizat o serie de combinaţii complexe ale cobaltului bivalent, cu formula generală [X-Salen-N(R)R′]$_2$Co.

Alegerea judicioasă a substituenţilor R şi R′, astfel încît să asigure o variaţie mare atît în proprietatea de a ceda electroni cît şi în interacţia sterică la atomul de azot N_β a permis obţinerea unor combinaţii cu stereochimii foarte diferite.

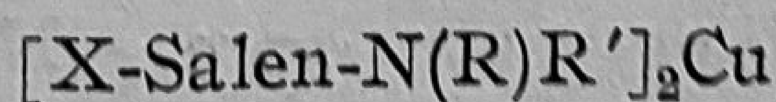
În liganzii baze Schiff pentru care R=H şi R′=alchil, atomii de azot N_β au cea mai mare capacitate de coordinare, datorită tendinţei mari a acestor grupe de a ceda electroni. Combinaţiile formate cu astfel de liganzi au o structură hexacoordinată atît în stare solidă cît şi în soluţie. Substituenţi, R şi R′, voluminoşi, ca grupări alchil şi polimetilen, împiedică formarea unei legături Co-N_β. Cu toate acestea, în asemenea condiţii se pot obţine combinaţii pentacoordinate, care formează cu piridina aducţi octaedrici.

Cînd R şi R′ sînt ambii grupări fenil, capacitatea de coordinare a atomilor de azot β este din nou scăzută. Combinaţiile obţinute cu astfel de liganzi sînt tetracoordinate, cu structură tetraedrică.

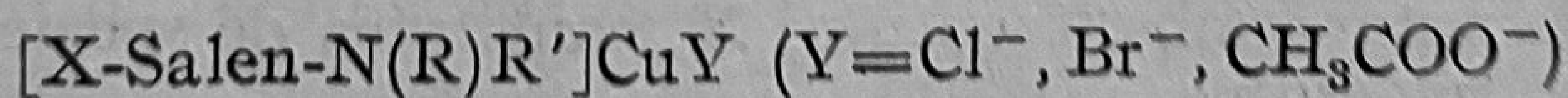
Această comportare poate fi atribuită atît unui efect de împiedicare sterică cît şi bazicităţii mai scăzute a atomilor de azot N_β, care apare ca o consecinţă a proprietăţii substituenţilor aril de a atrage electroni.

Dacă se compară combinaţiile complexe ale cobaltului şi nichelului bivalent cu liganzi de tipurile indicate mai sus, se constată că în cele mai multe cazuri pentru ambele metale se realizează aceeaşi coordinaţie. În cazul combinaţiilor tetracoordinate, cu toate acestea, configuraţiile realizate pentru cele două elemente sînt diferite, şi anume tetraedrică pentru cobalt şi plan-pătrată pentru nichel.

Folosind liganzi de acelaşi tip, Sacconi şi Bertini [8] au preparat şi caracterizat o serie de combinaţii ale cuprului bivalent care aparţin următoarelor tipuri generale:



[X-Salen-N(R)R′]$_2$Cu



[X-Salen-N(R)R′]CuY (Y=Cl^-, Br^-, CH_3COO^-)

Cu baze Schiff în care R=CH_3 sau C_6H_5 şi R′=C_6H_5 şi R=R′=C_2H_5, s-au obţinut combinaţii cu structură plan-pătrată. Capacitatea de coordinare

foarte mică a atomului de azot N_{β}, în aceste combinații, este atribuită ca și în combinațiile corespunzătoare de nichel și cobalt, efectelor electronice și sterice ale substituentului fenil.

În combinațiile cu formula generală [X-Salen-N(R)R′]CuY este coordinată o singură moleculă bază Schiff, care funcționează ca un ligand tridentat.

Studiile efectuate de Sacconi și Campligli [9] au stabilit că în funcție de natura substituenților R și R′, vanadiu (IV) formează două tipuri diferite de combinații. Unele cu formula generală $[X\text{-}Salen\text{-}N(R)R']_2VO$ în care ionul metalic central coordinează două molecule de bază Schiff, altele de forma [(X-Sal)(X-Salen-N(R)R′)]VO în care ionul metalic coordinează o bază Schiff și o grupare salicilaldehidă.

Din datele spectrale și magnetice au fost obținute informații asupra stereochimiei acestor combinații atît în stare solidă cît și în soluție.

Combinațiile complexe din ambele serii au momente magnetice „normale" cuprinse între 1,7 și 1,9 M.B. și o bandă puternică în IR la circa 950 cm^{-1}, caracteristică vibrației de deformare V=O.

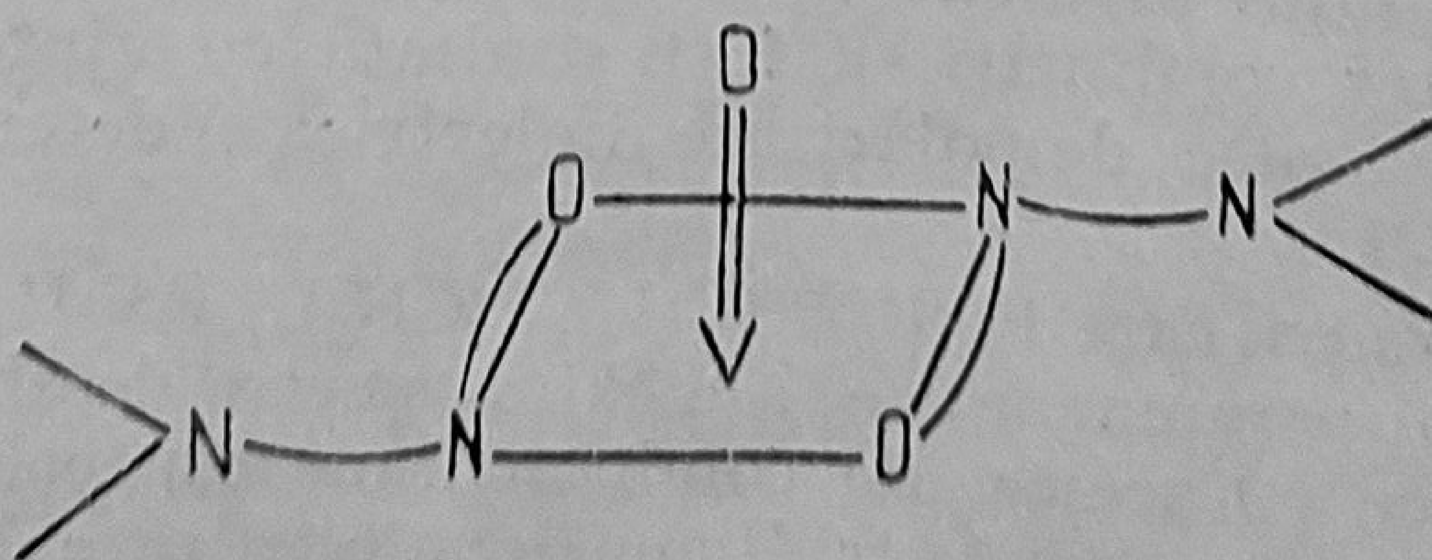
În general, în combinațiile complexe ionul vanadil (IV) prezintă numărul de coordinație cinci sau șase care corespunde unei structuri de piramidă tetragonală sau octaedru distorsionat.

Pentru atribuirea structurii combinațiilor cu baze Schiff, menționate mai sus, autorii folosesc spectrele lor IR și electronice, ca și modificările care apar în aceste spectre în soluție de piridină. Folosirea acestor date se bazează pe faptul că în ipoteza unei configurații de piramidă tetragonală, a șasea poziție de coordinație poate fi ocupată de un ligand ca piridina.

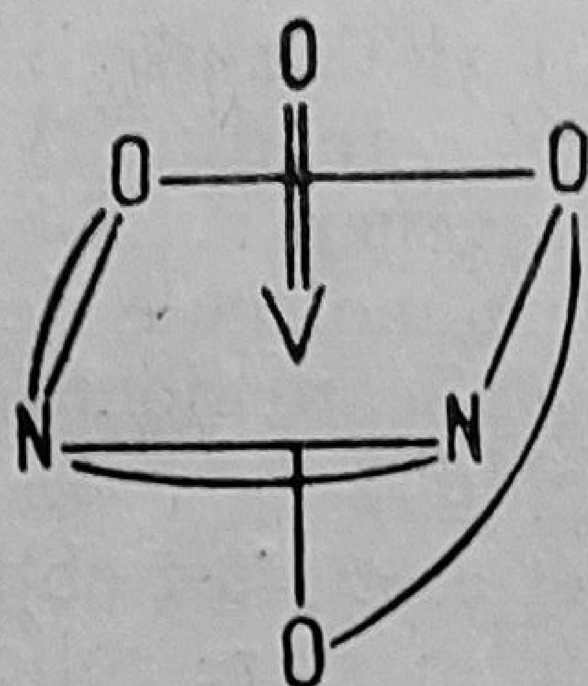
Modificările în stereochimia combinației complexe considerate, determinate de adiția unei astfel de molecule conduc, în general, la deplasări importante ale frecvenței vibrației de deformare a grupării V=O în spectrul IR ca și a benzilor de absorbție în spectrul electronic.

Într-adevăr, coordinarea unui ligand ca piridina, în poziție trans față de oxigenul legat prin dublă legătură de ionul metalic central modifică considerabil perturbația axială datorită acestui atom de oxigen, ceea ce poate conduce la deplasări în benzile de absorbție.

Modificările observate în spectrele acestor combinații în soluție de piridină pot fi interpretate, în sensul celor indicate mai sus, pe baza unei structuri de piramidă tetragonală de tipul:

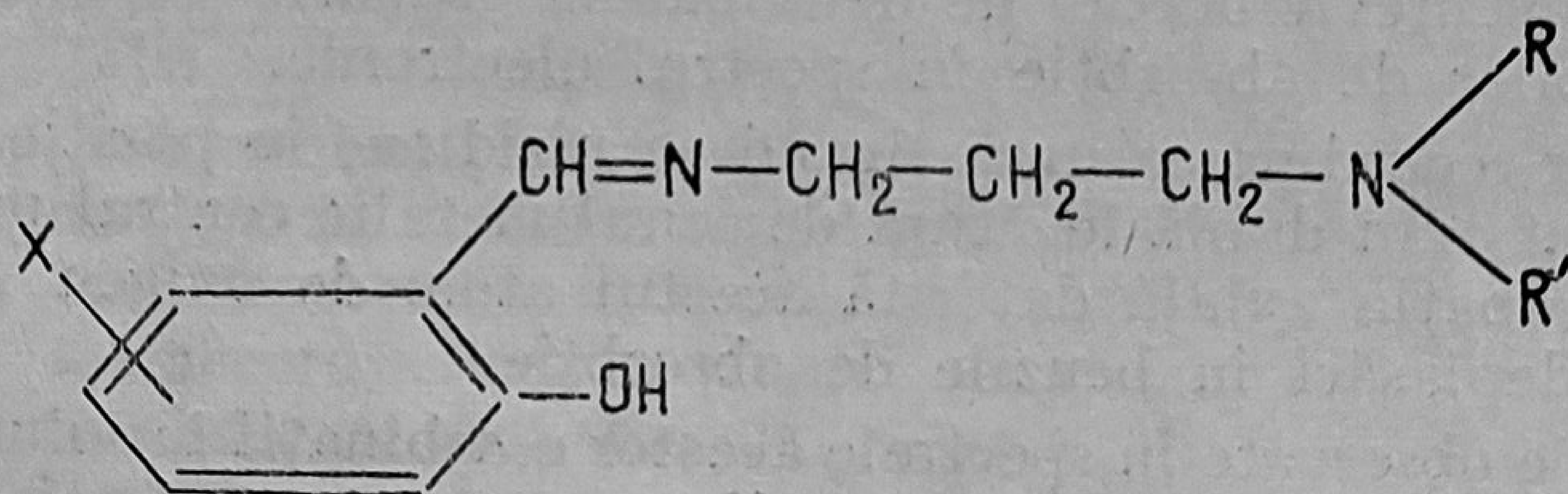


Datorită faptului că în spectrele combinaţiilor conţinînd liganzi micşti, determinate în solvenţi care coordinează sau în solvenţi inerţi, nu apar modificări, s-a admis că în aceste combinaţii atomul metalic central este saturat din punct de vedere coordinativ. Pe baza acestor date, structura cea mai probabilă a combinaţiilor considerate este:



Unele baze Schiff, care formează combinaţii de acest tip, anume acelea pentru care R, R', sînt grupe alchil, funcţionează ca liganzi tridentaţi şi faţă de alţi ioni metalici ca nichel şi cobalt bivalent. Datorită acestui fapt se poate presupune că în combinaţiile de vanadil, ca şi în combinaţiile celorlalte elemente cei trei atomi donori ai bazei Schiff, O, N_α şi N_β sînt situaţi într-un plan ecuatorial.

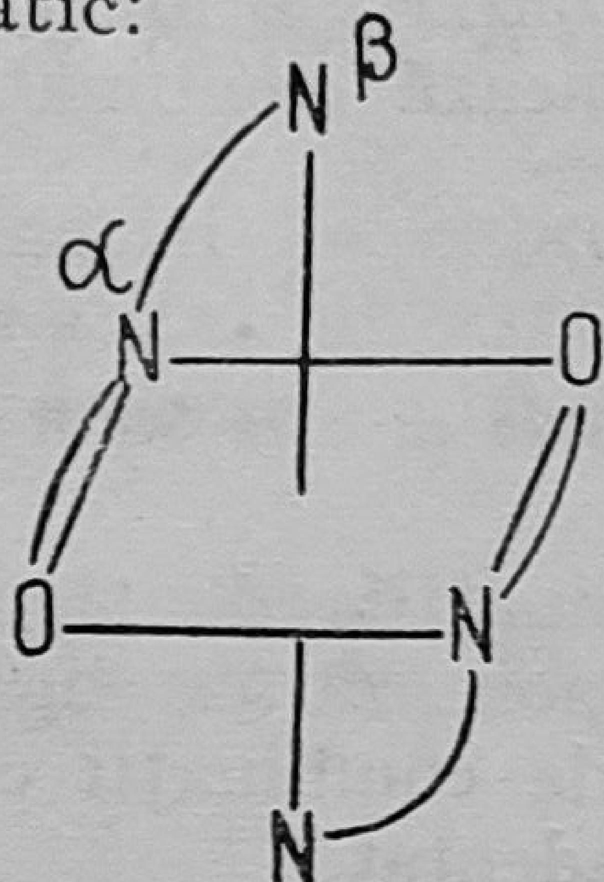
Combinaţii complexe cu baze Schiff de tip Saltn-N(R)R'. Într-o serie de alte cercetări, Sacconi şi colaboratorii [10] au urmărit efectul creşterii în lungime a lanţului diaminei, asupra stereochimiei combinaţiilor pe care le formează aceşti liganzi baze Schiff. În acest scop, folosind ca liganzi derivaţi de la trimetilendiamină, cu formula generală:



autorii menţionaţi mai sus au preparat şi studiat cîteva serii de combinaţii complexe ale nichelului bivalent cu formula generală $[X\text{-Saltn-N(R)R'}]_2Ni$. Stereochimia acestor combinaţii a fost studiată cu ajutorul măsurătorilor magnetice, spectroscopice, de polarizare dielectrică şi determinări de greutate moleculară.

Cu baze Schiff pentru care R, $R'=(CH_3)_2$, $(CH_2)_4$, R=H, $R'=CH_3$, $n\text{-}C_3H_6$, se obţin combinaţii paramagnetice, ale căror spectre de absorbţie în solvenţi inerţi, sînt identice cu acelea ale combinaţiilor respective în stare solidă. Pe baza unei analize structurale tridimensionale cu raze X, efectuată asupra

combinaţiei $[H\text{-}Saltn\text{-}N(CH_3)_2]_2Ni$ s-a stabilit o structură trans-octaedrică distorsionată, reprezentată schematic:



Combinaţiile pentru care $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$ sînt diamagnetice atît în stare solidă cît şi în soluţie. Momentele de dipol ale acestor combinaţii indică o configuraţie trans-plană.

Pe lîngă acestea, în funcţie de natura lui R şi R', s-au obţinut, de asemenea, combinaţii, care ocupă o poziţie intermediară între cele două serii, în sensul că unele combinaţii sînt paramagnetice, iar altele diamagnetice. Pe baza spectrelor de reflexie, combinaţiilor paramagnetice li s-a atribuit o configuraţie, trans octaedrică distorsionată.

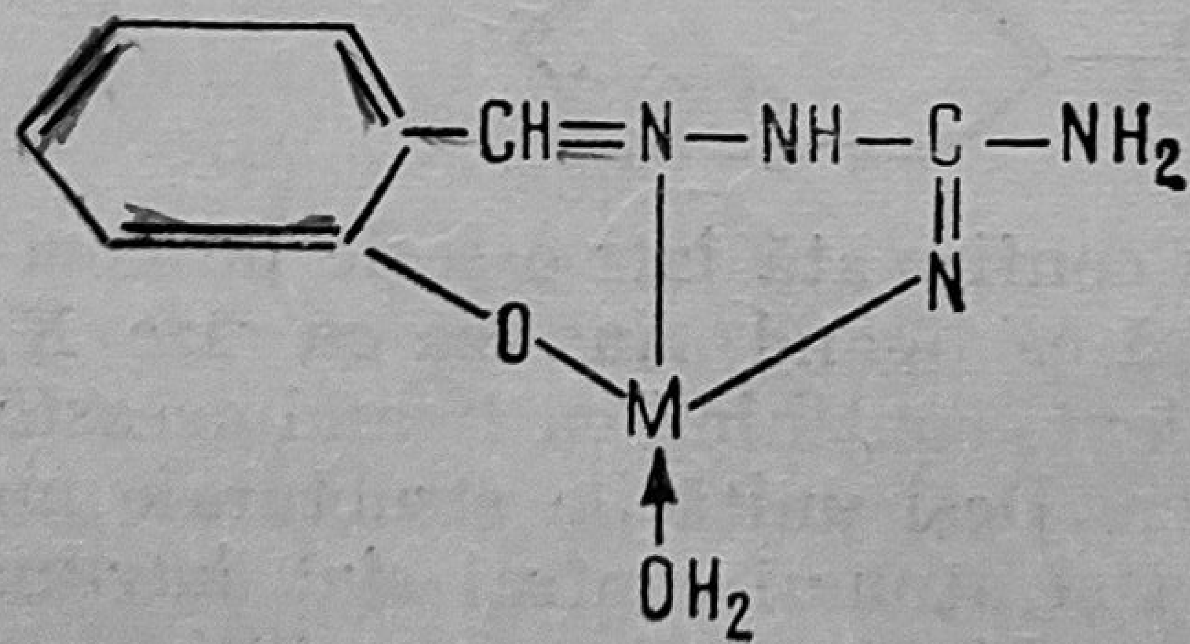
Pentru majoritatea acestor combinaţii spectrele de absorbţie în solvenţi inerţi indică prezenţa unui amestec de specii plane şi octaedrice în echilibru.

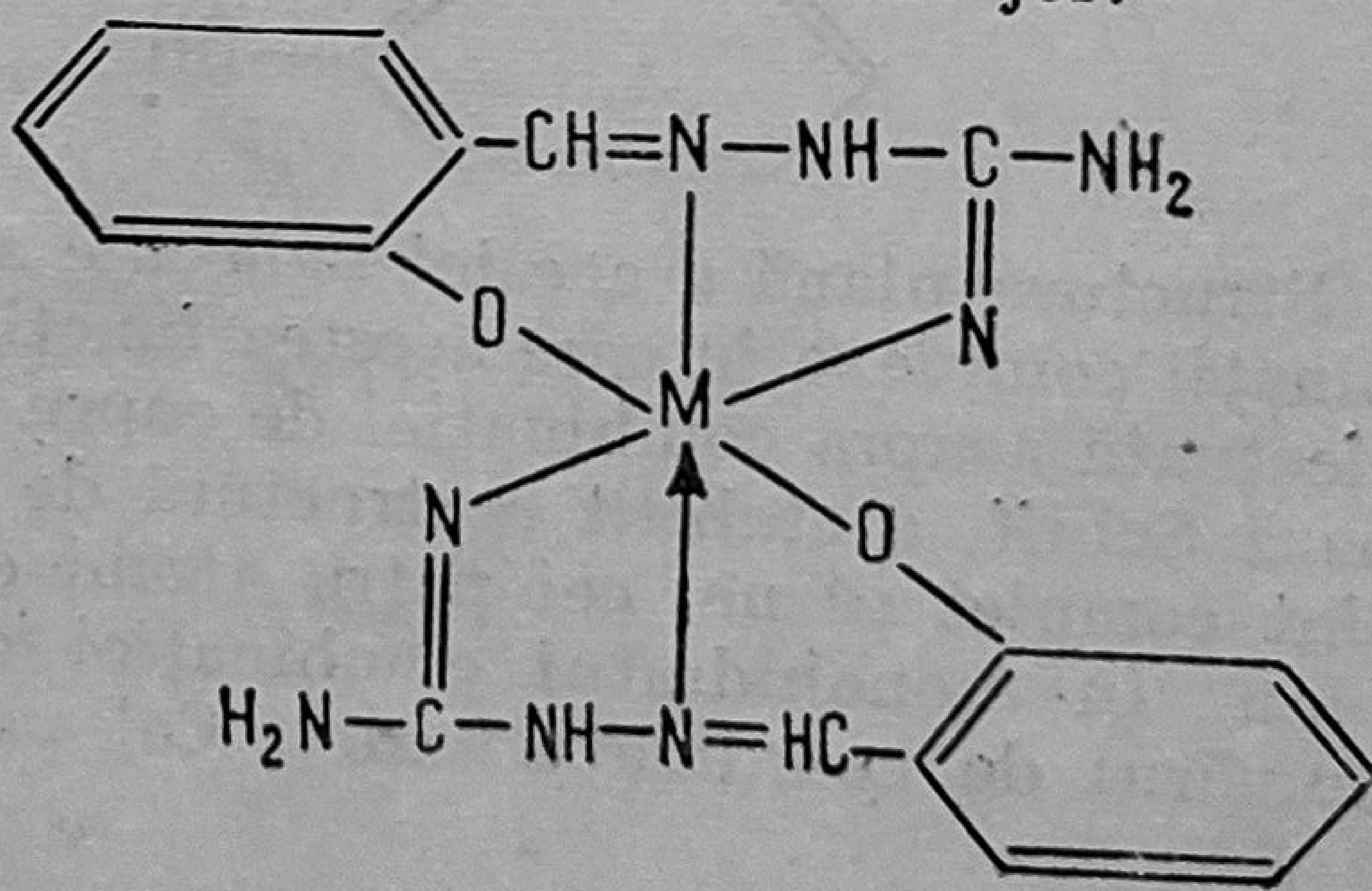
Din comportarea magnetică a soluţiilor acestor combinaţii se constată că pentru orice substituenţi daţi R şi R' substituentul X favorizează formarea speciilor octaedrice în ordinea 5, 6-benzo $<$ 5-CH_3 $<$ H $\simeq$ 5-Cl $<$ 3, 4-benzo.

Această serie este în concordanţă cu aceea stabilită pentru echilibrul plan pătrat-tetraedric în combinaţiile [N-sec-alchil salicilaldimină]$_2$Ni(II) şi pentru echilibrele plan pătrat-octaedric şi plan pătrat-pentacoordinat stabilite pentru combinaţiile $[X\text{-}Salen\text{-}N(R)R']_2Ni$. În toate cazurile, substituentul 5, 6-benzo induce în cea mai mare măsură formarea speciilor plane, iar substituentul 3, 4-benzo (şi uneori 5-Cl) induce într-o măsură mai mare formarea speciilor paramagnetice.

Folosind ca ligand baza Schiff derivată de la salicilaldehidă şi aminoguanidină, Poddar şi Adhya [11] au preparat o altă serie de combinaţii complexe ale unor elemente bi- şi trivalente.

Această bază Schiff funcţionează ca ligand tridentat şi formează două tipuri de combinaţii, a căror structură este reprezentată mai jos:





Prima structură se întîlneşte la combinaţiile complexe ale ionilor bivalenţi (de exemplu, Cu(II), Ni(II), Zn(II), şi Mn(II),) în timp ce ionii trivalenţi ca fier(III) şi cobalt(III) formează combinaţii corespunzătoare celui de-al doilea tip.

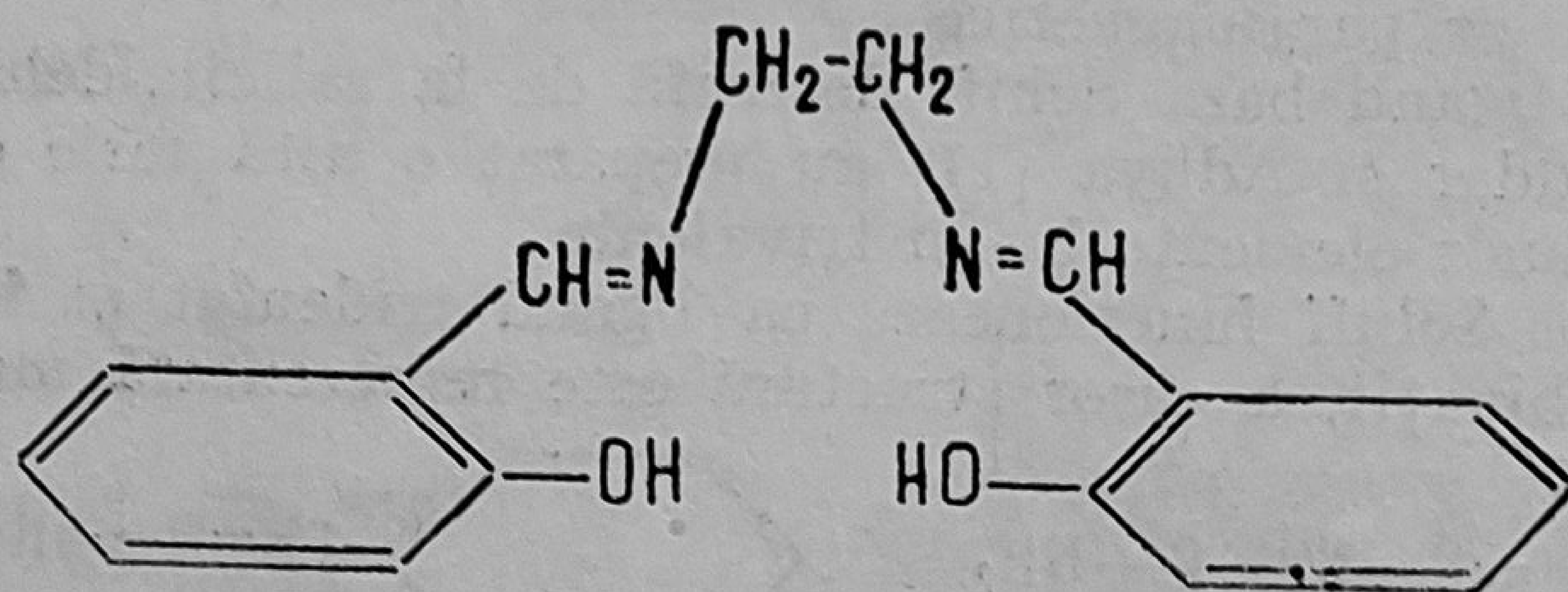
Combinaţii complexe cu baze Schiff tetradentate

Pe lîngă combinaţiile de tipurile indicate mai sus, conţinînd baze Schiff care funcţionează ca liganzi bi- şi tridentaţi, au fost obţinute şi studiate o serie de combinaţii complexe în care baza Schiff funcţionează ca ligand tetradentat.

Proprietatea neobişnuită observată la unele combinaţii aparţinînd acestui tip general, de transportori de oxigen, a determinat încă de mult prepararea şi studierea unui număr mare de astfel de combinaţii. Din acest punct de vedere, un interes deosebit prezintă combinaţia $Co(Sal)_2en$, ca şi derivaţii ei substituenţi, care au proprietatea de a fixa reversibil o moleculă de oxigen per atom de cobalt.

Cei mai simpli liganzi baze Schiff, de acest tip general, se pot obţine uşor prin condensarea unei aldehide ca salicilaldehida sau piridin-2-aldehida cu o amină primară bidentată ca etilendiamina, sau *o*-fenilendiamină. Ca şi în cazul bazelor Schiff tridentate, grupele azometin determină aşezarea atomilor donori într-un singur plan. Datorită acestui fapt, astfel de molecule pot funcţiona numai ca liganzi tetradentaţi plani. În aceste condiţii cei patru atomi donori pot fi coordinaţi la un ion metalic central cu structură plan-pătrată, sau ecuatorial la un ion metalic central octaedric. Dacă lungimea lanţului diaminei este suficient de mare, de exemplu şase atomi de carbon, molecula devine suficient de flexibilă pentru a permite o distribuţie tetraedrică a atomilor donori în jurul unui ion metalic central.

Cea mai simplă şi cea mai bine cunoscută bază Schiff, aparţinînd acestui tip general este 1, 2-bi(saliciliden-amino)etan:

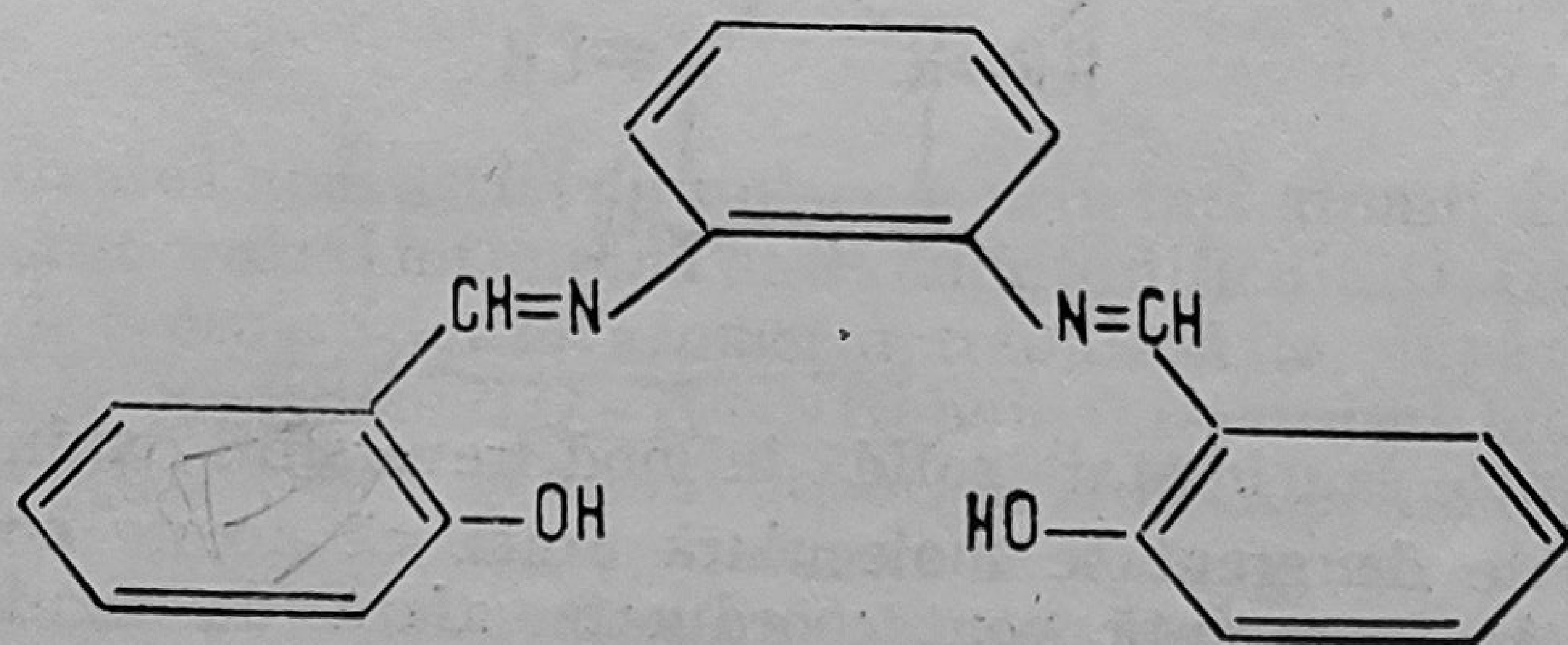


Structura plană a acestei molecule a fost confirmată într-o serie de combinaţii complexe în care acestea funcţionează ca ligand. Analiza cu raze X, efectuată asupra combinaţiei de cupru bivalent, conţinînd ca ligand această bază Schiff, a stabilit o structură de dimer. Deşi unităţile structurale nu sînt complet plane, cei patru atomi donori şi atomul central sînt într-un plan. În monohidratul combinaţiei de zinc bivalent, ionul metalic are numărul de coordinaţie cinci. Cei patru atomi donori ai ligandului sînt

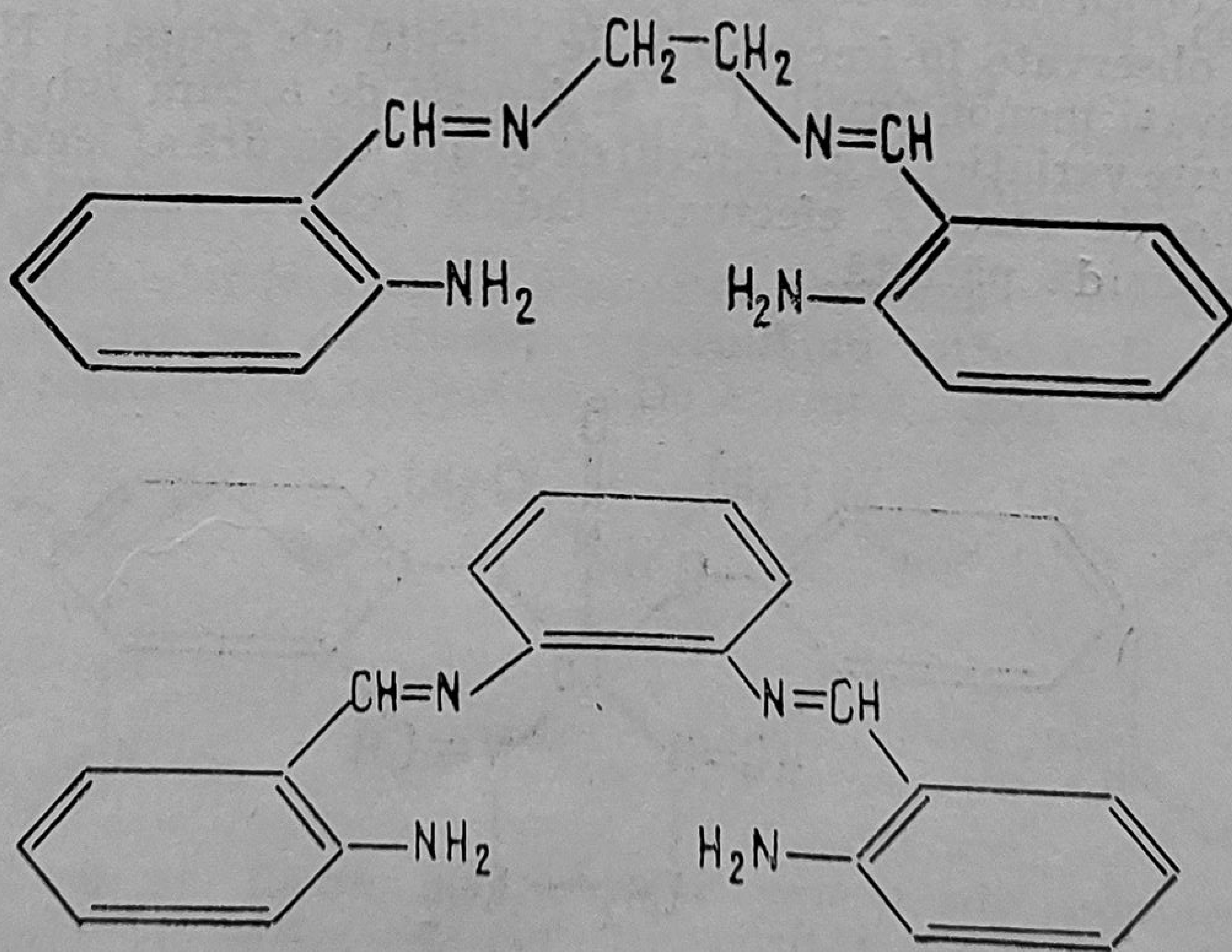
coplanari, atomul metalic fiind situat puțin (0,34 A⁰) deasupra acestui plan, în direcția moleculei de apă, care ocupă a cincea poziție de coordinație în configurația piramidă pătrată.

Pentru monohidratul combinației de cupru bivalent cu 1,2-*bi*(salicildenamino) propan ca ligand, s-a stabilit o structură asemănătoare, atomul metalic fiind situat cu 0,2 A° deasupra planului format de atomii donori ai ligandului.

Condensarea salicilaldehidei cu *o*-fenilendiamina conduce la o bază Schiff tetradentată asemănătoare din punct de vedere structural cu cea menționată mai sus, dar mult mai rigidă decît acesta. Cu ioni metalici tetracovalenți, acest ligand formează combinații complexe cu configurația plan-pătrată.

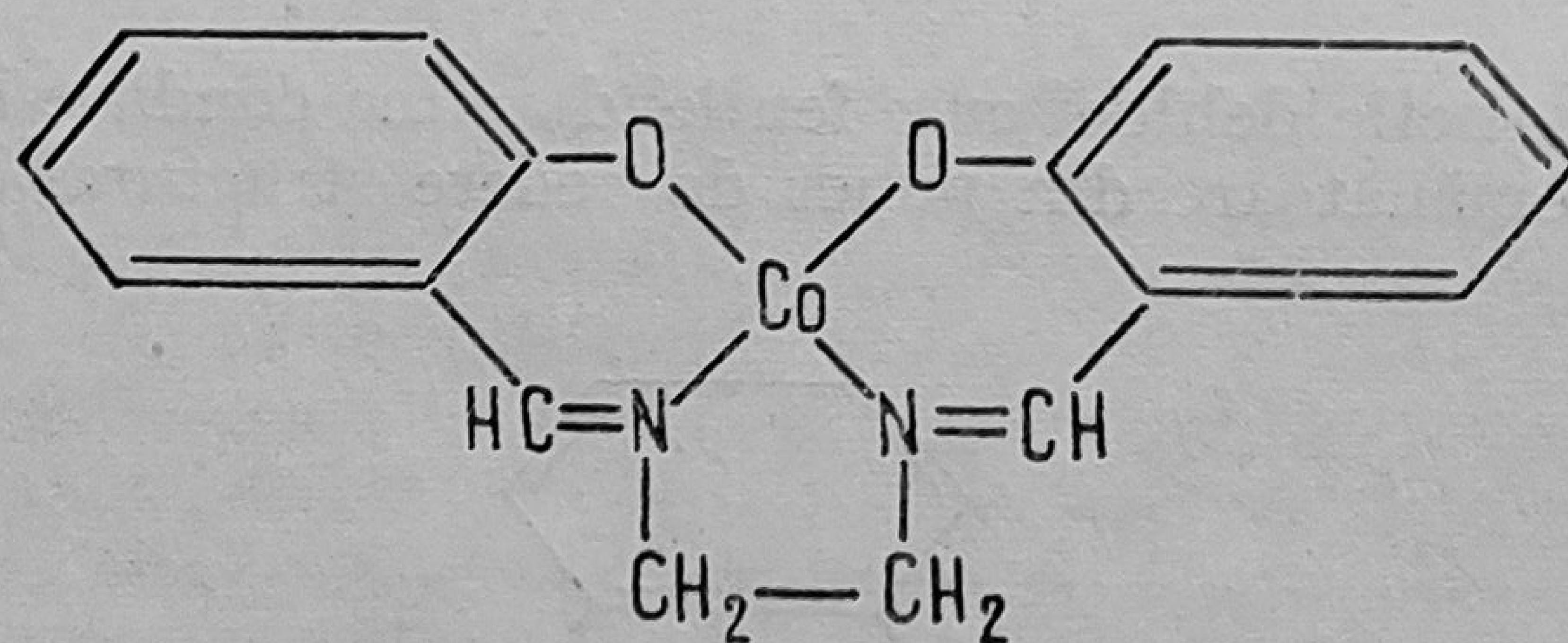


P. Pfeiffer și colaboratorii au preparat și studiat o serie de combinații conținînd acest ligand ca și liganzi tetradentați înrudiți structural cu acesta.



Condensarea *o*-aminobenzaldehidei cu etilendiamină şi *o*-fenilendiamină conduce la liganzi care se comportă în acelaşi mod faţă de ionii metalici bivalenţi, ca şi liganzii indicaţi mai sus.

Cercetări recente au arătat că spre deosebire de comportarea faţă de oxigen, combinaţia:



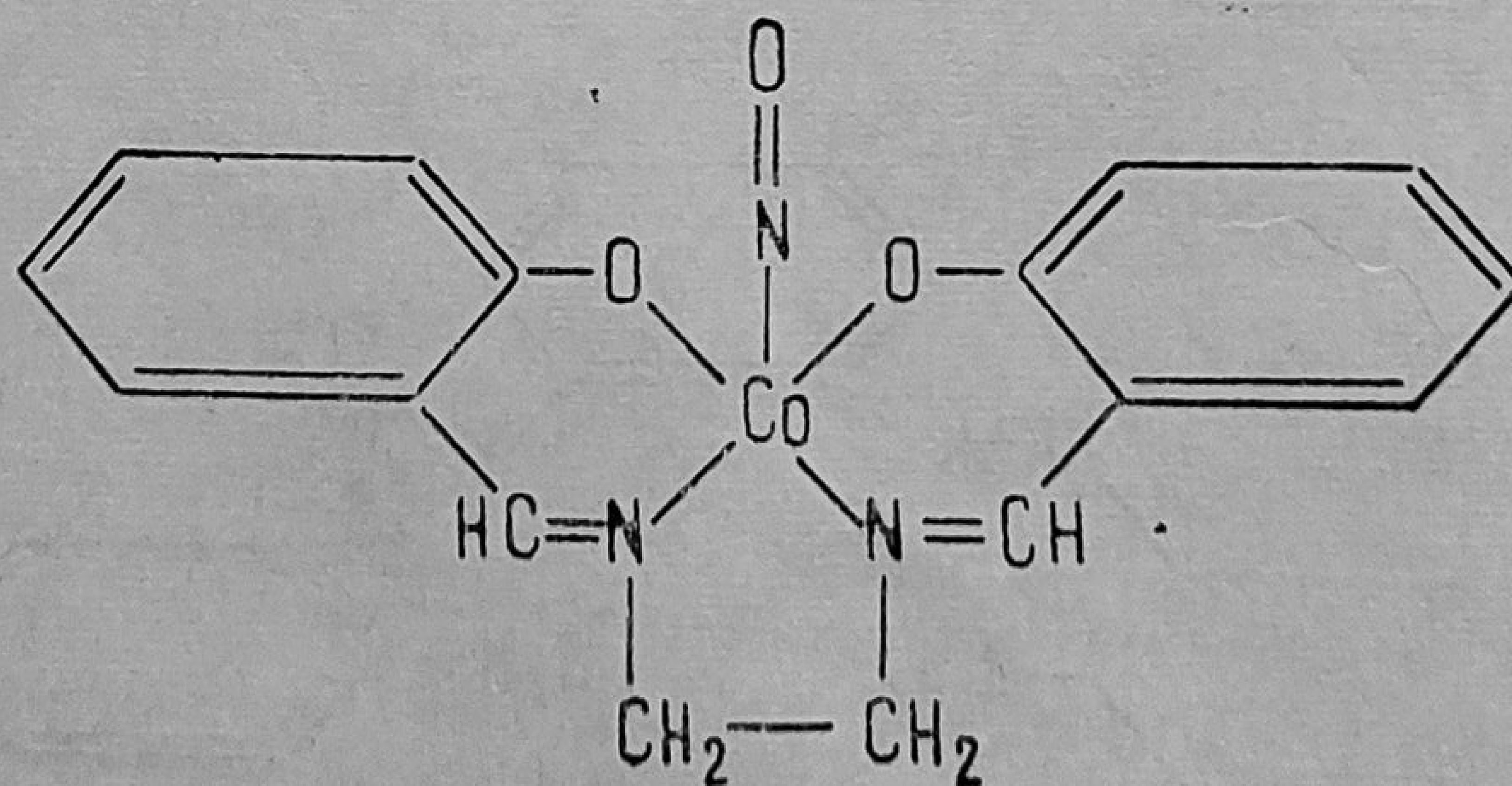
fixează în soluţie sau în stare solidă în mod ireversibil oxidul de azot.

Determinările de greutate moleculară arată că aceste combinaţii sînt monomeri şi în consecinţă pentacoordinate, afară de cazul în care este coordinat solventul.

Derivaţi nitrosilici asemănători au fost obţinuţi şi de la combinaţii complexe cu baze Schiff, derivate de la acetilacetonă, trifuoroacetilacetonă sau *o*-hidroxiacetofenonă şi etilendiamină ca şi de la salicilaldehidă şi alte amine.

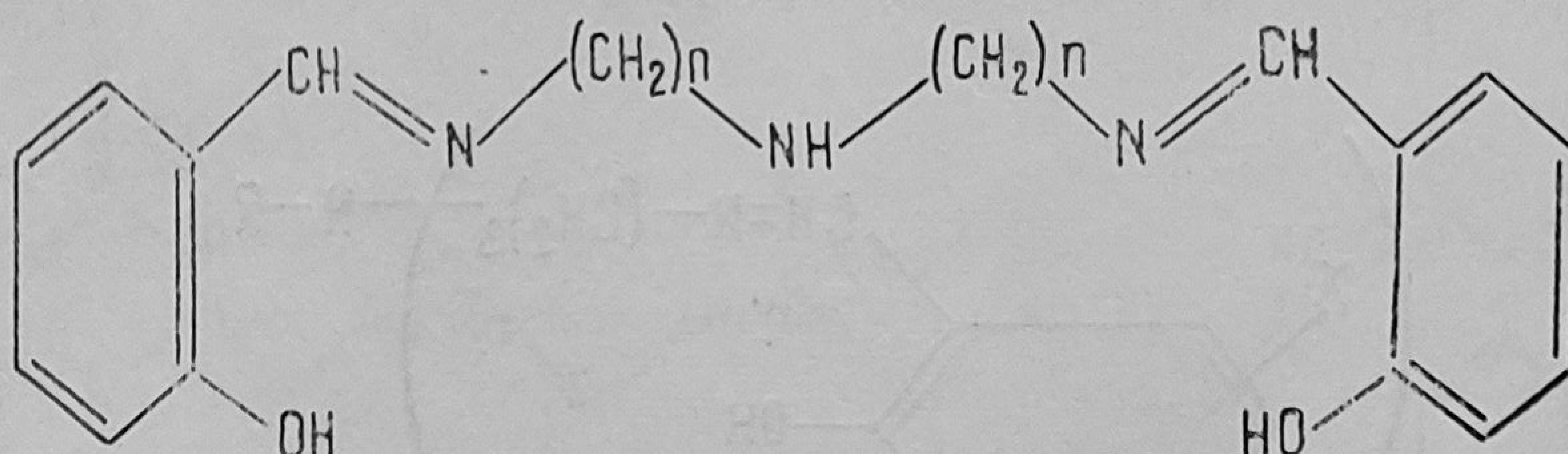
Măsurătorile magnetice conduc la concluzia că aceste combinaţii nu conţin electroni neîmperecheaţi şi în consecinţă pot fi descrise formal fie conţinînd NO^- coordinat la cobalt(III), fie NO^+ coordinat la cobalt(I).

Variaţiile observate în frecvenţele de valenţă ale grupării NO în această serie de derivaţi mononitrosilici — în funcţie de natura substituentului — au fost atribuite variaţiei în caracterul de dublă legătură al legăturii Co—NO. Determinările de raze X efectuate indică pentru această combinaţie o structură piramidă pătrată.



Combinații complexe cu baze Schiff pentadentate

Dacă salicilaldehida este condensată cu dietilentriamina se obține o bază Schiff de forma ($n=2$) care poate funcționa ca un ligand penta-



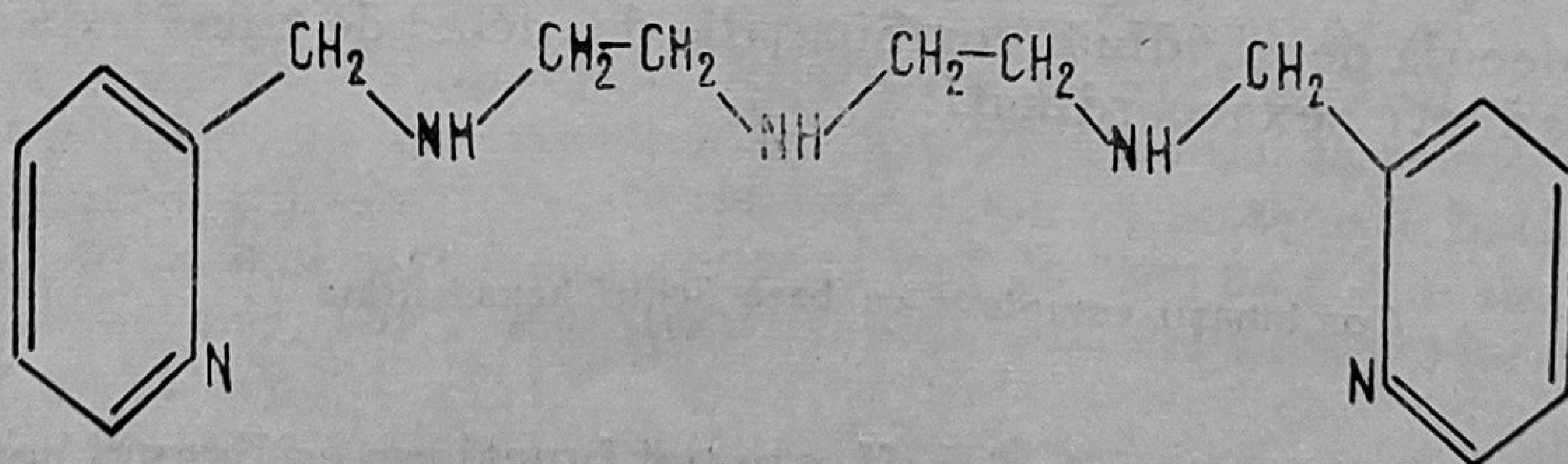
dentat. Coordinarea unei astfel de molecule prin toți atomii donori la un singur atom metalic central întîmpină însă anumite dificultăți. Datorită faptului că legăturile de la atomii de azot azometin, trebuie să fie, după cum se știe, coplanare grupa de atomi donori O—N—N trebuie să fie situată într-un plan ecuatorial al octaedrului. Ceilalți atomi donori ai moleculei nu pot ocupa două din pozițiile octaedrice rămase, deoarece a doua grupă de atomi donori N—N—O trebuie să fie de asemenea coplanară, ceea ce ar conduce la suprapunerea atomilor de oxigen terminali. În literatura de specialitate este semnalată o combinație a cobaltului bivalent cu această bază Schiff, dar nu se menționează nimic referitor la structura ei. Prin lungirea lanțului de atomi de carbon, între atomii de azot, molecula capătă o flexibilitate suplimentară, ceea ce permite neplanaritatea grupei de atomi donori O—N—N.

De fapt în asemenea condiții, un aranjament plan devine mai puțin stabil din cauza îngrămădirii sterice la care ar conduce.

Cu baza Schiff, corespunzătoare formulei de mai sus în care $n=3$, s-a obținut o combinație a cobaltului bivalent în stare anhidră care a fost formulată ca o combinație complexă pentacoordinată.

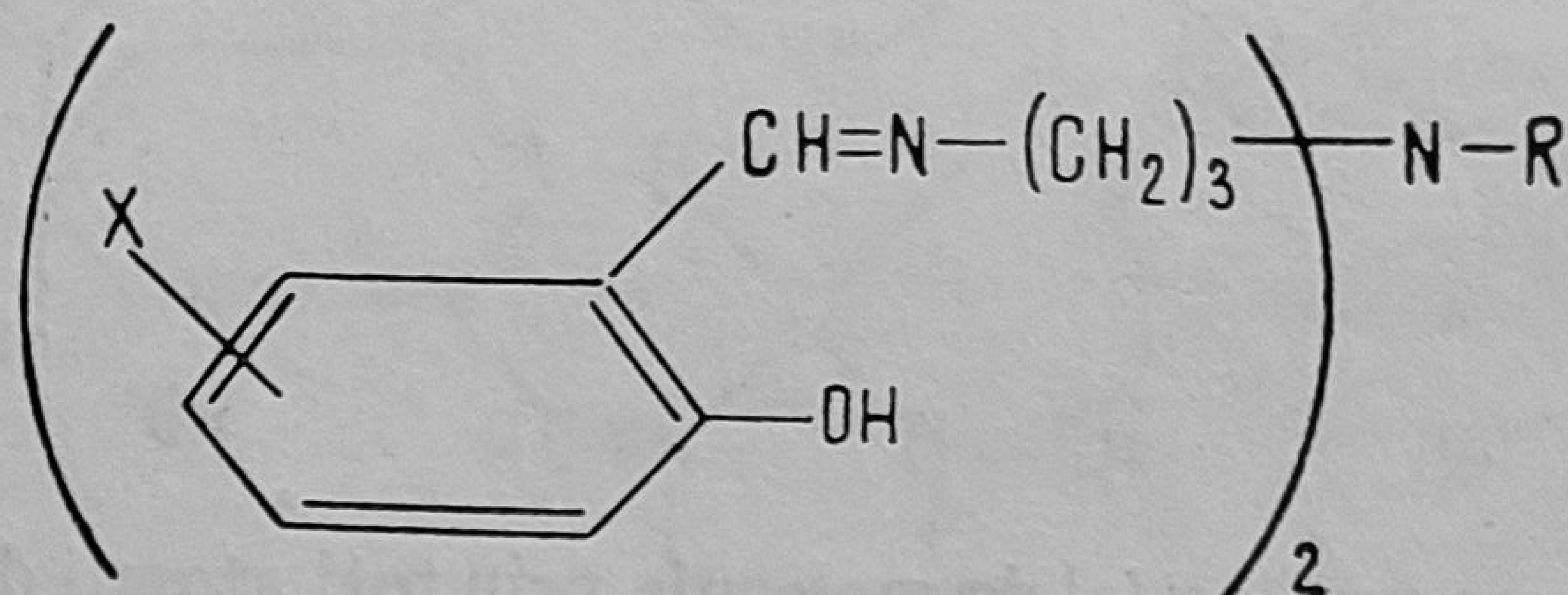
Deși nu există o dovadă directă care să indice că această bază Schiff funcționează cu un ligand pentadentat, modelele moleculare arată că acest lucru este posibil.

Reducerea dublelor legături la atomii de azot îndepărtează constrîngerile sterice despre care s-a menționat — permițînd astfel o flexibilitate mult mai mare a moleculelor respective. De exemplu, molecula:



funcționează ca un ligand pentadentat care poate adopta practic cu aceeași ușurință oricare din configurațiile posibile pentru un astfel de ligand.

În scopul de a obţine mai multe informaţii asupra stereochimiei neobişnuite a combinaţiilor complexe pentacoordinate, Sacconi şi Bertini [12] au preparat o serie de combinaţii ale unor metale tranziţionale 3*d* folosind ca liganzi baze Schiff potenţial pentadentate. Acestea au fost obţinute de la salicilaldehide substituite şi dipropilentriamine cu formula:



caracterizate prin grupa de atomi donori N_3O_2. Pentru R=H, baza Schiff respectivă va fi prescurtată prin (X-Sal DPT), iar pentru R=CH_3 prin (X-Sal-Me DPT).

Cercetările efectuate au stabilit că pentru un metal dat, combinaţiile obţinute cu ambele baze Schiff au spectre de reflexie asemănătoare independent de substituentul X la ciclul salicilaldiminei. Pe de altă parte, rezultatele măsurătorilor de greutate moleculară şi asemănarea spectrelor în stare solidă şi în soluţie conduc la concluzia că aceste combinaţii sînt prezente întotdeauna ca molecule monomere care pot fi formulate ca [X-Sal DPT]M^{II} şi [X-Sal Me DPT]M^{II}.

Măsurătorile IR efectuate asupra derivaţilor pentru care R=H arată că azotul grupei amino este de asemenea coordinat la metal. Pe baza acestor date s-a atribuit combinaţiilor respective o structură pentacoordinată. Acestea reprezintă primele combinaţii pentacoordinate ale metalelor tranziţionale 3*d* cu un singur ligand pentadentat.

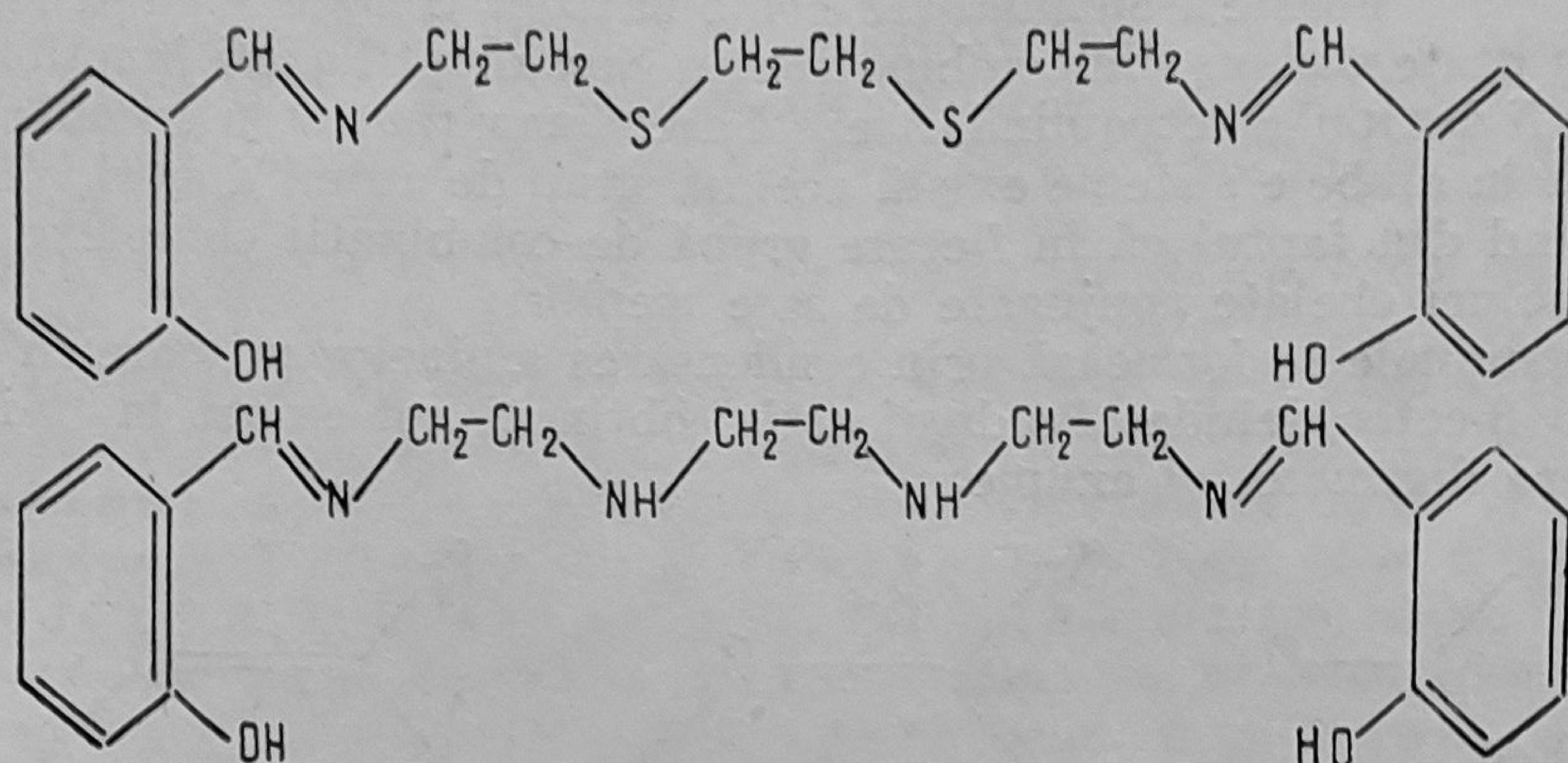
Comportarea magnetică şi spectrală a acestor combinaţii este compatibilă cu o structură pentacoordinată spin-înalt. Datele preliminare ale unei analize tridimensionale cu raze X, efectuată asupra combinaţiei [H-Sal MeDT] Ni(II), indică un aranjament pentacoordinat al atomilor donori, intermediar între bipiramida trigonală şi piramida pătrată.

Cu o moleculă de piridină, combinaţiile de nichel de tipul indicat mai sus formează aducţi hexacoordinaţi.

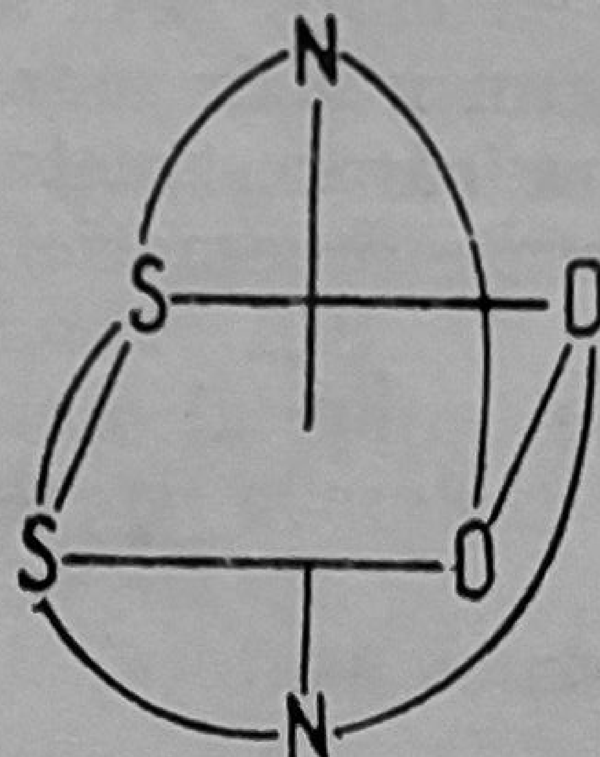
Combinaţii complexe cu baze Schiff hexadentate

Dintre bazele Schiff care pot funcţiona ca liganzi hexadentaţi, cele mai importante sînt 1, 8-bi(salicilidenamino)-3, 6-ditiooctan şi baza Schiff înrudită structural cu acesta, care se poate obţine prin condensarea

salicilaldehidei cu trietilentetramină. Acești liganzi se pot coordina la un atom metalic central octaedric, practic fără constrîngere sterică.



Cu primul ligand, cobaltul (III) formează combinații diamagnetice, care se comportă ca electroliți 1 : 1. Cationul complex respectiv a fost rezolvat în antipozi optici, cu d-α-bromo camfor-π-sulfonat ca agent de dedublare. (V. Izomeria optică). Din cei patru izomeri geometrici posibili pentru o astfel de combinație, fiecare susceptibil de rezolvare în antipozi optici, configurația reprezentată schematic:



se poate realiza cel mai ușor din punct de vedere al deformării. Stabilitatea unui asemenea aranjament este determinată de necesitatea realizării unei dispoziții practic plane a legăturilor în jurul fiecărui atom de azot azometin și a unei dispoziții piramidale a legăturilor în jurul fiecărui atom de sulf.

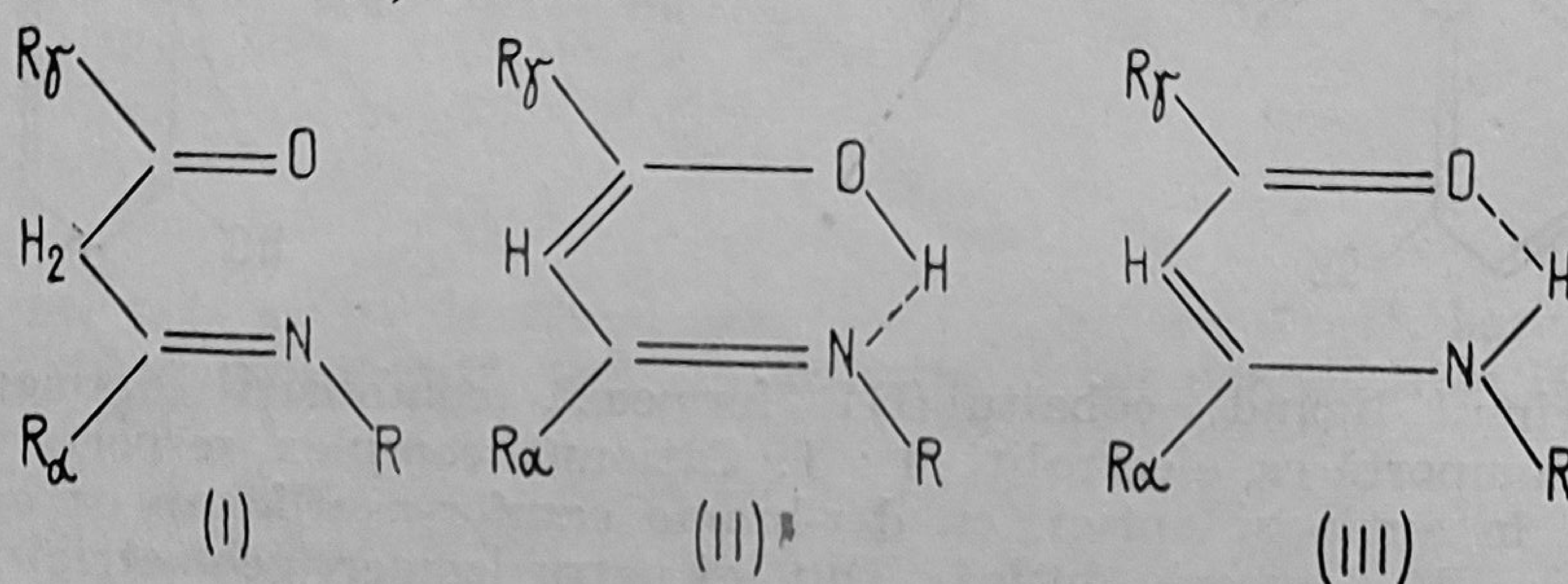
Aceasta este situația în sistemele în care atomul de azot este legat de cel de sulf printr-o grupare dimetilen sau *o*-fenilen. În sistemele în care numărul atomilor de carbon care leagă acești atomi donori este mai mare de cît doi, de exemplu, trei, pot fi stabilizați și alți izomeri geometrici ai combinațiilor de acest tip.

Pornind de la această idee, Dwyer și colaboratorii [13] au stabilizat — în funcție de numărul atomilor de carbon care leagă atomii donori — unul sau doi izomeri geometrici ai combinațiilor de cobalt (III) cu liganzi de acest tip.

c. COMBINAȚII COMPLEXE CU β-CETOAMINE

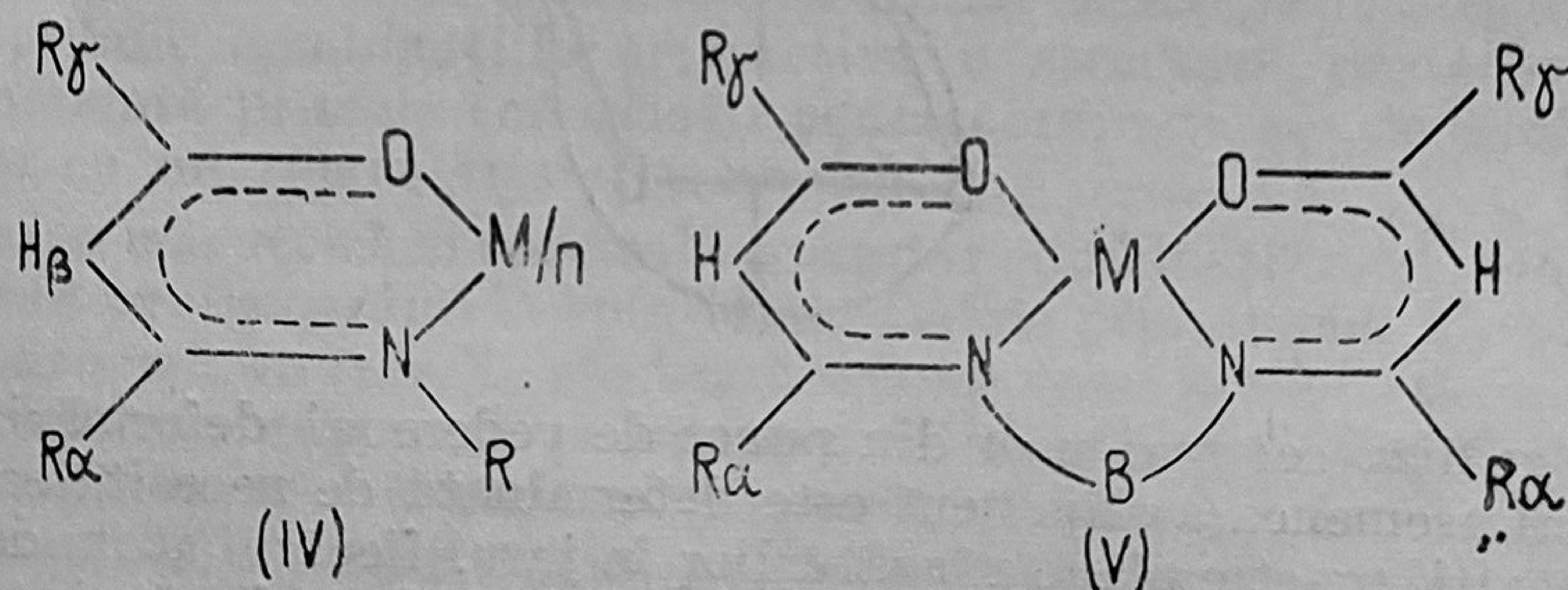
Foarte asemănătoare combinațiilor complexe cu salicilaldiamine, discutate mai sus sînt combinațiile în care drept ligand funcționează o bază Schiff de tipul β-cetoamină. Această asemănare rezultă în primul rînd din faptul că în ambele sisteme există același grup de atomi donori, iar în al doilea rînd din faptul că în fiecare grupă de combinații complexe se formează cicluri chelate conjugate de șase membri.

β-Cetoaminele se formează prin condensarea aminelor primare cu β-dicetone sau β-cetoaldehide. Produșii astfel obținuți pot exista în trei forme tautomere distincte, și anume:



Cercetarea acestui echilibru prin rezonanță magnetică protonică, pentru o varietate mare de produși, a condus la concluzia că modificația III a cetoaminei chelate predomină (>95 moli % în solvenți nepolari).

β-Cetoaminele formează cu un număr mare de ioni ai metalelor tranziționale combinații complexe a căror structură poate să aparțină la unul din tipurile generale reprezentate schematic mai jos:



Stereochimia acestor combinații prezintă unele din particularitățile întîlnite la combinațiile cu salicilaldimine.

Astfel, asemănător combinațiilor (salicilaldimină)$_2$Ni (II) stereochimia combinațiilor de nichel cu β-cetoamine de tipul IV depinde într-o măsură considerabilă de particularitățile sterice ale substituentului R. În soluțiile de solvenți care nu coordinează, ale unora din aceste combinații se stabilesc echilibre configuraționale între specii para- și diamagnetice (echilibre plan pătrat-tetraedrice).

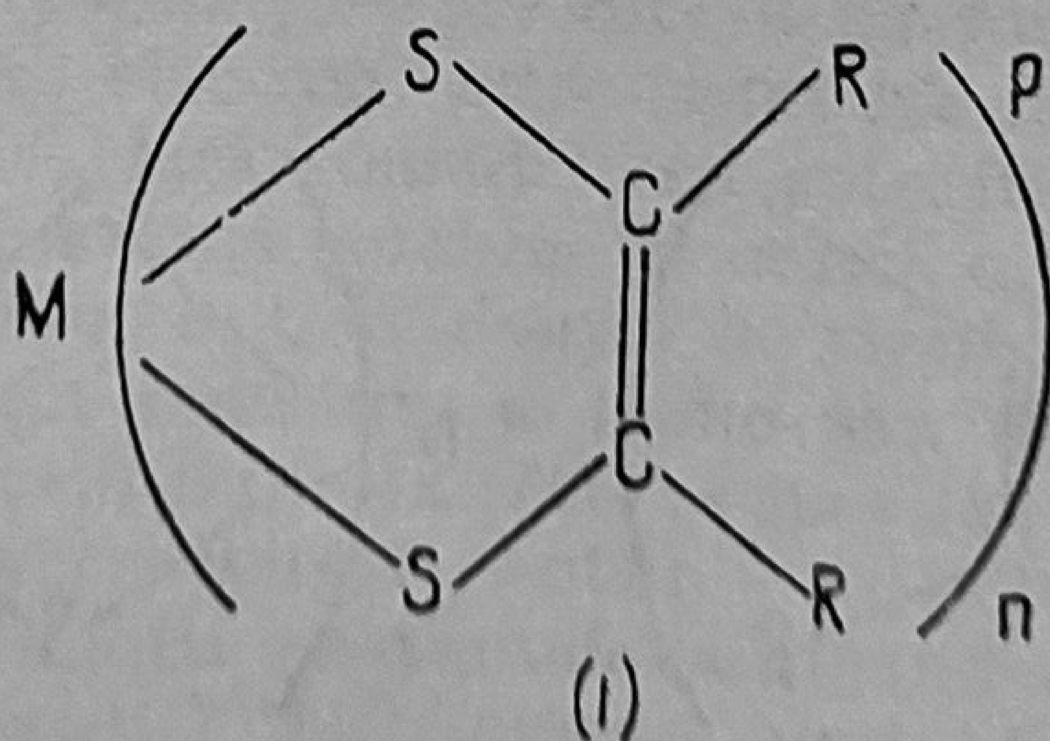
[1] Ciampolini, M., Maggio, F. și Cavasino, F. P. *Inorg. Chem.*, 3, 1188, (1964).
[2] Chakravorty, A. și Holm, R. H. *Inorg. Chem.* 3, 1521, (1964).
[3] Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* 4, 127, (1965).
[4] Sacconi, L. Nanneli, P. și Campigli, U. *Inorg. Chem.* 4, 818, (1965).
[5] Sacconi, L., Nanneli, P., Nardi, N. și Campigli, U. *Inorg. Chem.* 4, 943, (1965).
[6] Orioli, L., Vairo, M. D. și Sacconi, L. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4383, (1966).
[7] Sacconi, L., Ciampolini, M. și Speroni, G. P. *Inorg. Chem.* 4, 1116, (1965).
[8] Sacconi, L. și Bertini, I *Inorg. Chem.* 5, 1520, (1966).
[9] Sacconi, L. și Campigli, U. *Inorg. Chem.* 5, 606, (1966).
[10] Sacconi, L. Nardi, N. și Zanobini, F. *Inorg. Chem.* 5, 1872 (1966).
[11] Poddar, S. N. și Adhya, J. N. *Ind. J. Chem.* 312, 530, (1965).
[12] Sacconi, L. și Bertini, I. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5 180, (1966).
[13] Dwyer, F. P., Gill, N. S., Gyarfas, E. C. și Lions, F. *Jt Am. Chem. Soc.* 74, 4188, (1952).

3. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI BIDENTAȚI CU ATOMI DONORI SULF. COMBINAȚII COMPLEXE ÎNRUDITE PRIN REACȚII DE TRANSFER DE ELECTRONI

Prepararea în 1962 a combinațiilor complexe plan-pătrate de cobalt și nichel bivalent, conținînd ca ligand anionul maleonitril-ditiolului, de forma $[M(mnt)_2]^{2-}$ ca și a combinației $Ni(S_2C_2Ph_2)_2$, a stimulat un interes considerabil în chimia coordinativă a combinațiilor complexe cu liganzi bidentați cu atomi donori sulf.

De atunci cercetările efectuate în scopul preparării și caracterizării unui număr cît mai mare de combinații complexe conținînd astfel de liganzi au cunoscut o dezvoltare considerabilă.

Interesul deosebit pe care îl prezintă combinațiile de acest tip reprezentate prin formula generală:



(I)

constă în primul rînd în faptul că folosirea acestor liganzi a permis stabilizarea anumitor structuri în combinațiile complexe, și anume o structură plan-pătrată pentru o varietate mare de ioni metalici centrali în combi-

națiile cu număr de coordinație patru și o structură neobișnuită de prismă trigonală în combinațiile complexe cu număr de coordinație șase.

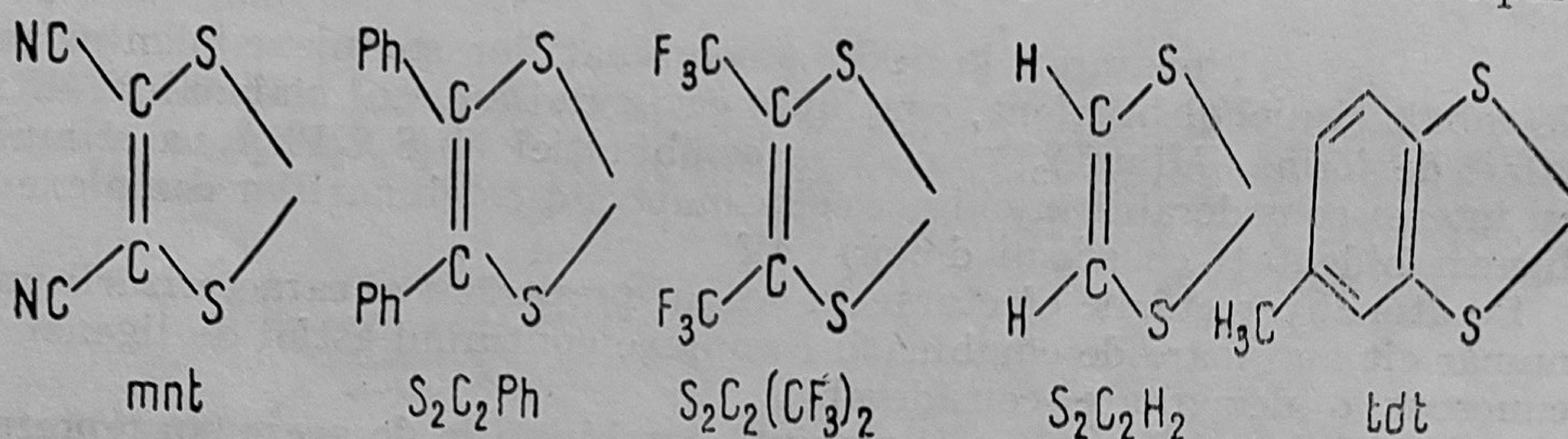
În al doilea rînd, aceste combinații prezintă o proprietate deosebită, și anume aceea de a participa ușor la reacții reversibile de transfer de electroni, fără modificarea geometriei coordinației.

Acest lucru a permis obținerea unei varietăți mari de combinații cu sarcină totală 0, −1, −2, pentru combinațiile tetracoordinate, respectiv 0, −1, −2, −3, pentru combinațiile hexacoordinate și în consecință studierea unor combinații analoge ale unui metal în stări de oxidare formal diferite ale acestuia.

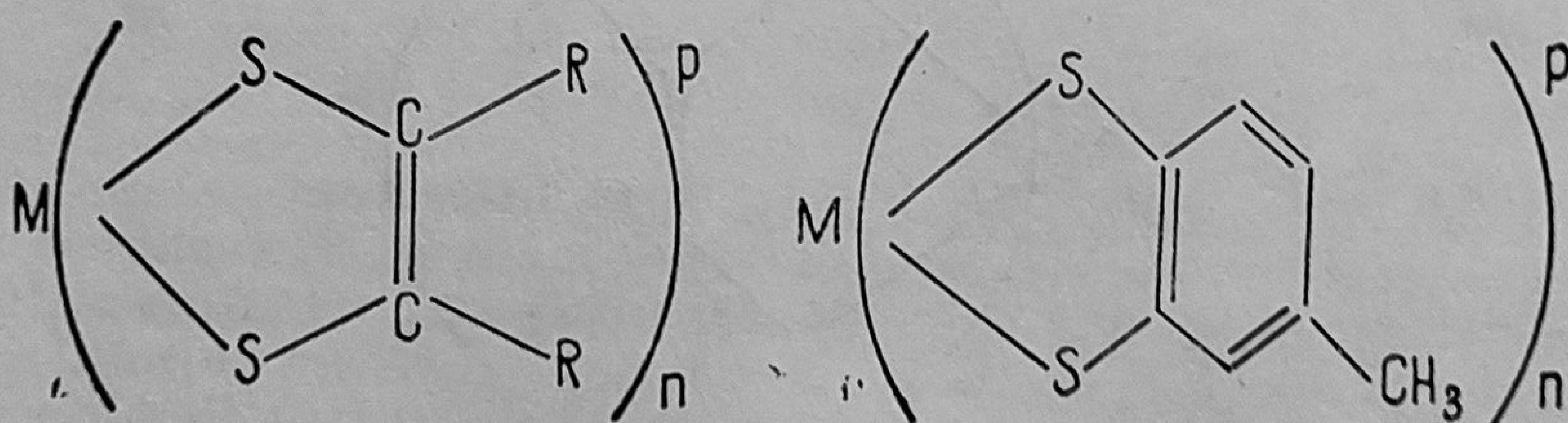
Lucrările efectuate în acest domeniu sînt pe de o parte lucrări de sinteză care au urmărit izolarea diverșilor membri ai seriilor de transfer de electroni, iar pe de altă parte lucrări care au avut ca scop caracterizarea acestor combinații prin cercetarea proprietăților lor magnetice și încercări de elucidare a configurației lor electronice detaliate.

Datorită acestui fapt α-ditiodicetonele și derivații lor au devenit unii dintre cei mai interesanți liganzi în chimia coordinativă modernă a metalelor tranziționale. În sisteme ca RC(=S)C(=S)R, tendința atomilor de sulf de a forma legături cu metalele este în mod unic combinată cu o afinitate mare a ligandului pentru electroni ceea ce conduce la combinații complexe caracterizate prin multe proprietăți fizice și chimice neobișnuite și neîntîlnite la alte sisteme.

Liganzii care generează astfel de combinații aparțin următoarelor tipuri



iar formulele generale ale combinațiilor complexe respective pot fi reprezentate

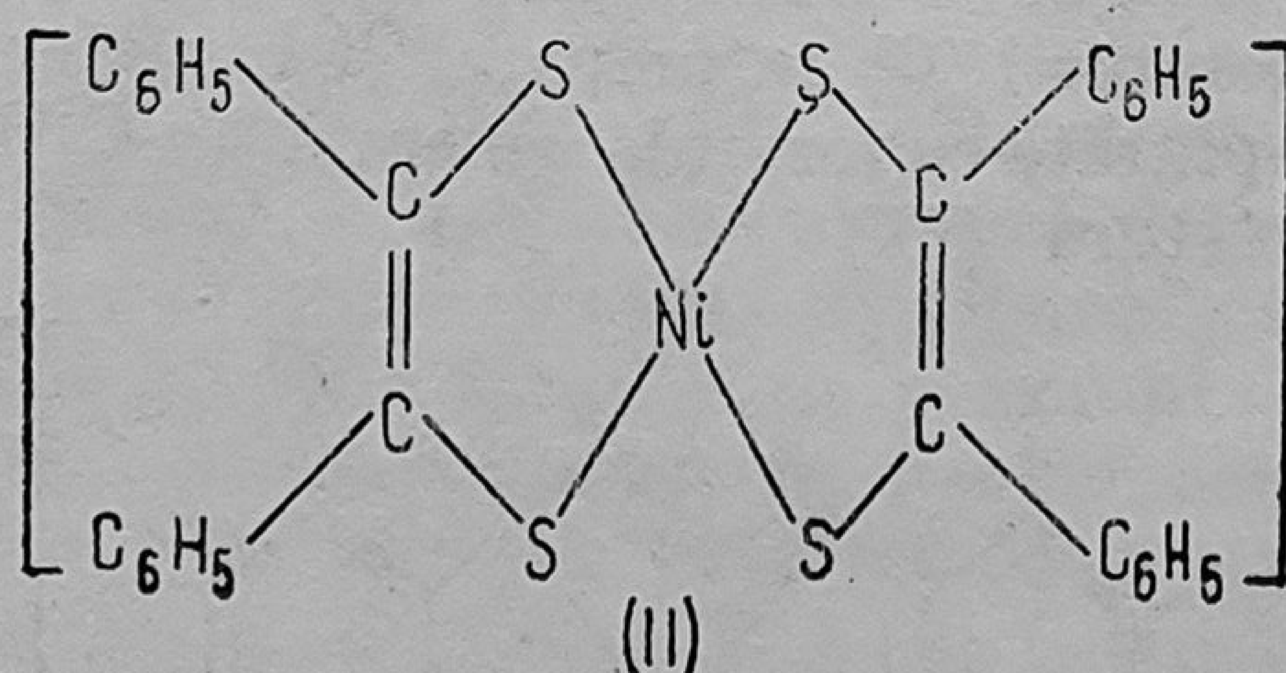


R=CN, C_6H_5, CF_3, CH_3, H,
$n=2$; $p=0, -1, -2$; M=Co, Ni, Cu Pd, Pt, Au, Rh, Ag,
$n=3$; $p=0, -1, -2, -3$; M=V, Cr, Mo, W, Re, Co,

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva din cele mai importante tipuri de combinaţii complexe, legate prin reacţii de transfer de electroni, pentru numărul de coordinaţie patru şi şase, ca şi unele consideraţii asupra structurii lor electronice şi proprietăţilor lor magnetice.

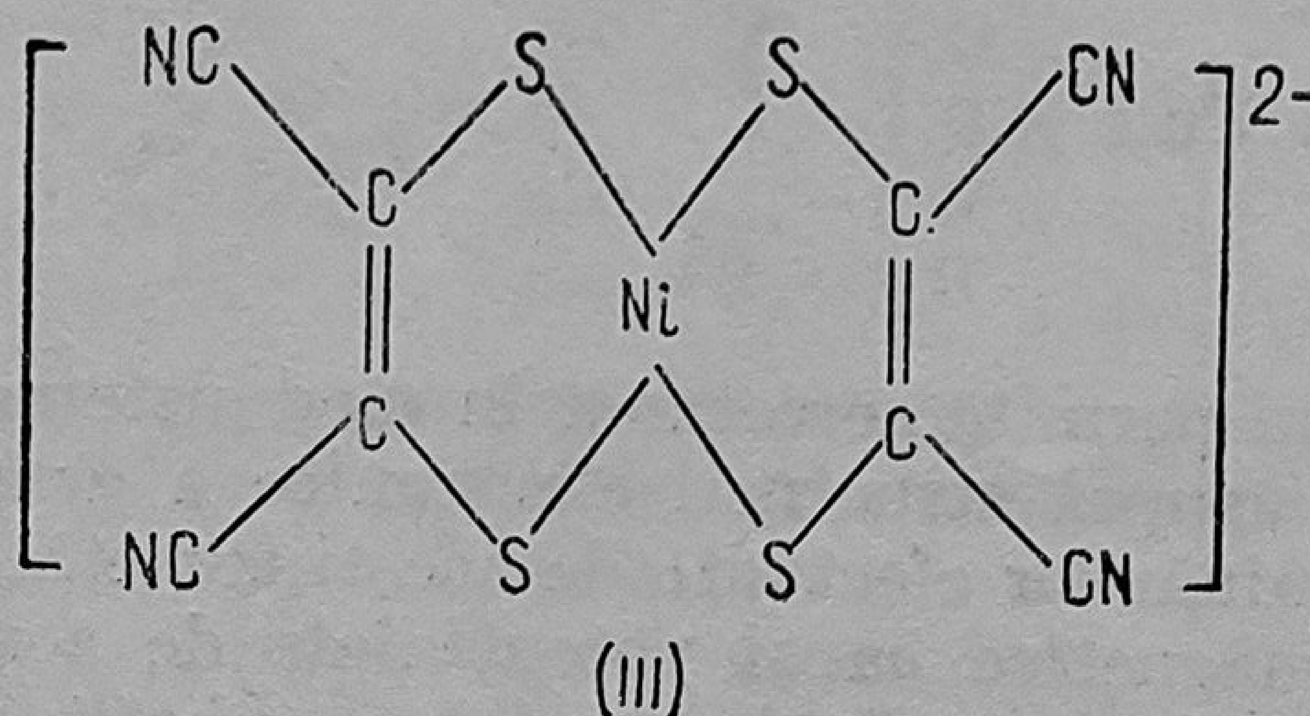
a. COMBINAŢII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAŢIE PATRU

În 1962, Schranzer şi Mayweg [1] obţin primul membru al acestei clase noi de combinaţii complexe, anume $Ni(C_2S_2Ph_2)_2$ compus neutru diamagnetic reprezentat prin formula (II):



(II)

Curînd după aceea Gray şi colaboratorii [2] prepară şi caracterizează un număr de combinaţii conţinînd ca ligand dianionul maleonitrilditiolului, mnt de formula generală $[NBu_4]_2[M(mnt)_2]$ (M=Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn); reprezentate prin formula (III):



(III)

Dacă se examinează combinaţiile de nichel cu formulele (II) şi (III) se constată o diferenţă de doi electroni între sistemele formate de metalul central şi ciclurile chelate, — fără considerarea substituenţilor.

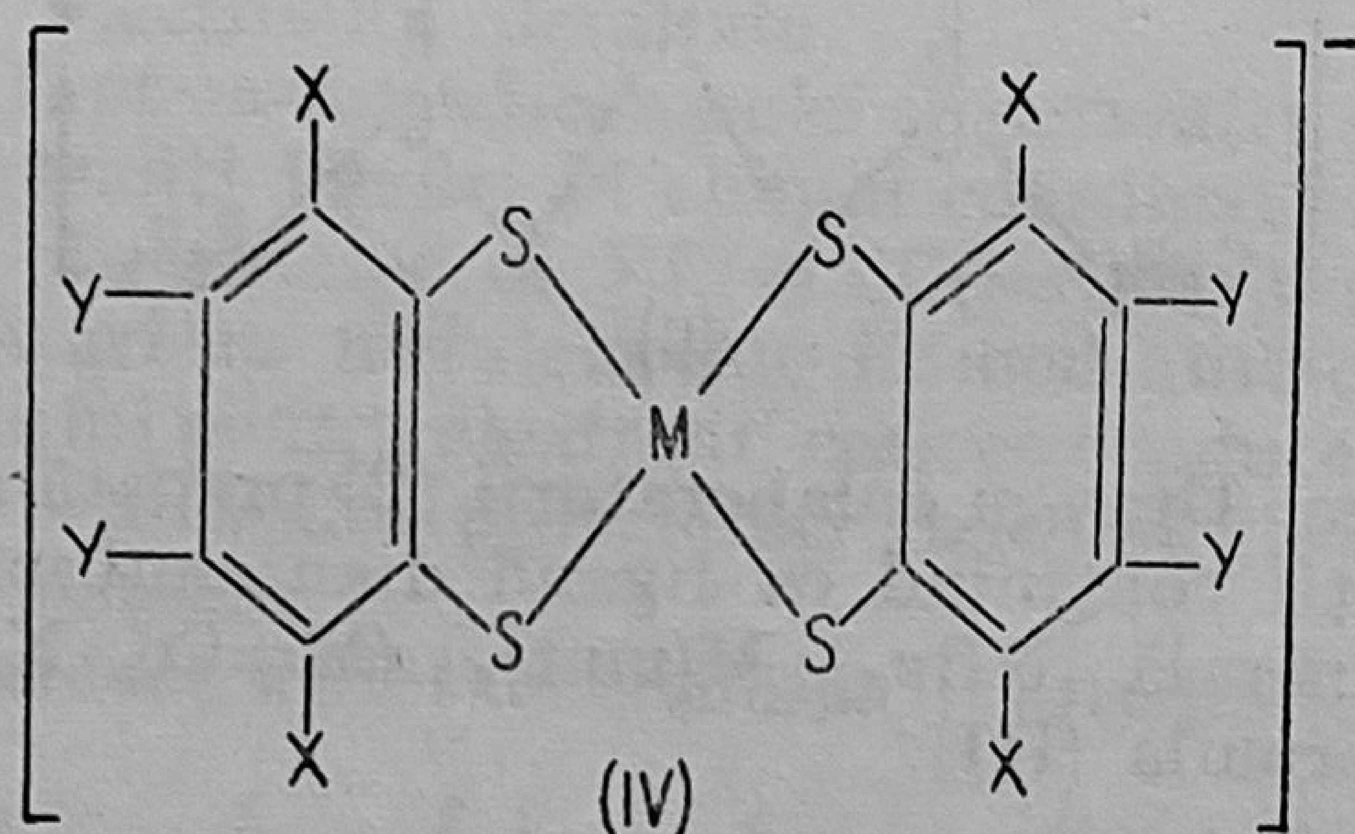
Obţinerea uşoră a acestor două combinaţii indică o stabilitate mare pentru ambele configuraţii electronice. Combinaţia de tipul (II) ca şi speciile înrudite permit obţinerea prin reducere a mono sau dianionilor, în timp ce combinaţia reprezentată prin formula (III) şi speciile înrudite pot fi oxidate la un monoanion sau la compusul neutru.

După ce primele combinaţii conţinînd ca ligand dianionul maleonitrilditiolului cu formula generală $R_2[M(mnt)_2]$, unde R este un ion pozitiv oarecare au fost descrise şi caracterizate pe scurt de Gray, studiile efectuate în continuare au condus la izolarea şi caracterizarea altor serii de combinaţii cu acelaşi ligand. Astfel au fost preparate combinaţii cu formula gene-

rală $R_2[M(mnt)_2]$ conţinînd ca ion central alte metale tranziţionale [3] ca şi seria de combinaţii cu formula generală $R[M(mnt)_2]$.

În seria $[M(mnt)_2]^{2-}$ merită să fie menţionate în special două combinaţii şi anume $[Rh(mnt)_2]^{2-}$ şi $[Au(mnt)_2]^{2-}$ care sînt considerate a fi primele exemple bine definite de combinaţii mononucleare ale rodiului şi aurului bivalent.

Cu toluen-3, 4-ditiol (tdt) ca ligand s-au obţinut, de asemenea, o serie de combinaţii complexe plan-pătrate, cu proprietăţi magnetice deosebit de interesante [4]. De exemplu, cu nichel ca atom central au fost caracterizate combinaţiile: $Ni(tdt)_2$ $Ni(tdt)_2^-$ şi $Ni(tdt)_2^{2-}$ dintre care combinaţia $Ni(tdt)_2$ paramagnetică (S=1/2) este cea mai stabilă la aer. Folosind un ligand înrudit structural cu toluen-3, 4-ditiol (tdt) dar cu mai mulţi substituenţi la ciclu, Gray şi colaboratorii [6] au preparat şi caracterizat o serie de combinaţii complexe plan-pătrate cu formula generală $[(n\text{-}C_4H_9)_4N][M(S_2C_6X_2Y_2)2]$ reprezentate prin structura (IV)



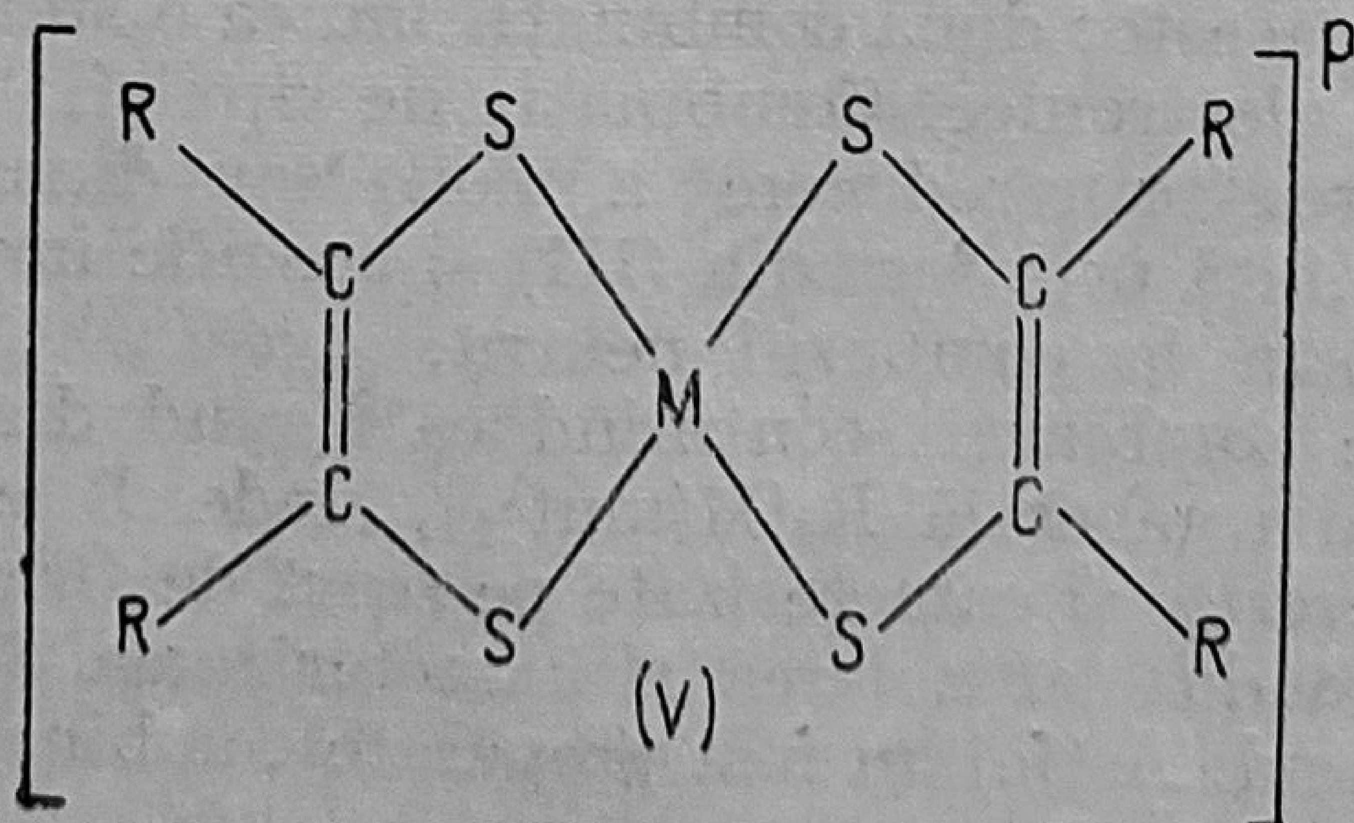
(IV)

unde M=Co, Ni şi Cu
X=Y=H, CH_3Cl
X=H, $Y=CH_3$

Un astfel de sistem permite cercetarea în mod sistematic a efectului diferiţilor substituenţi asupra structurii electronice a grupării $M-S_4$.

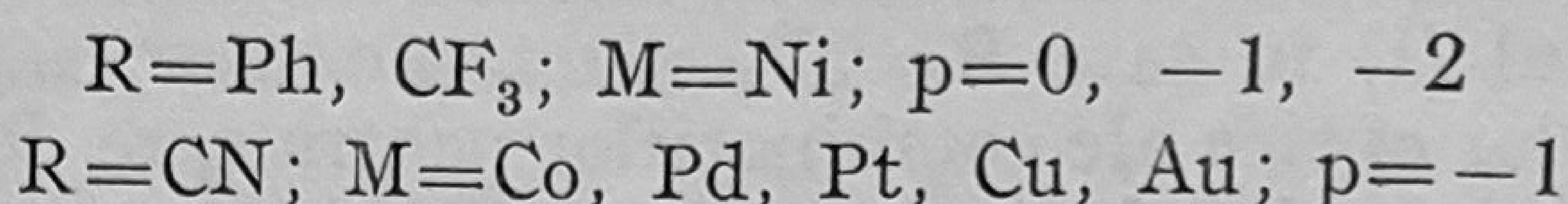
Rezultatele determinărilor efectuate de aceşti cercetători arată că proprietăţile spectrale şi magnetice ca şi potenţialele de semiundă depind într-o măsură considerabilă de natură electronică a substituentului.

Folosind reacţiile de transfer de electroni la care participă aceste combinaţii Davison şi colaboratorii [5] au obţinut unii din membrii corespunzători a trei serii de combinaţii cu formula (V):



(V)

unde:



$R=Ph,\ CF_3;\ M=Ni;\ p=0,\ -1,\ -2$

$R=CN;\ M=Co,\ Pd,\ Pt,\ Cu,\ Au;\ p=-1$

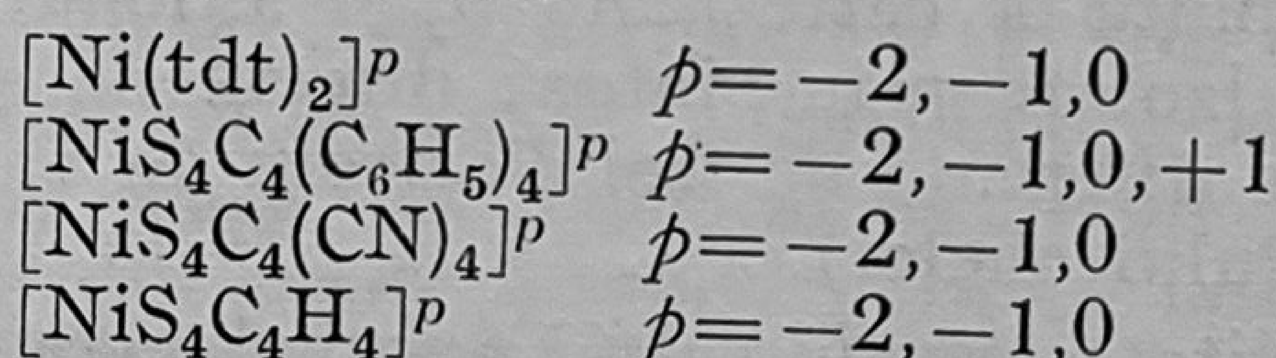
Printre combinaţiile astfel preparate se găsesc exemple de combinaţii tetracoordinate bine definite ale nichelului cu stare fundamentală dublet ca şi primele exemple de combinaţii paramagnetice tetracoordinate ale paladiului şi platinei. Recent, Schranzer şi Mayweg [1] relatează sinteza şi proprietăţile primelor combinaţii conţinînd ligandul nesubstituit, ditioglioxal HC(=S)C(=S)H, cu formula generală $[M(S_2C_2H_2)_2]^p$.

Combinaţia respectivă de nichel, $NiS_4C_4H_4$, este diamagnetică, plan-pătrată, monomeră. Proprietăţile chimice ale acesteia sînt foarte asemănătoare cu acelea ale combinaţiilor d^8 cu α-ditiodicetone înrudite, $M(S_2C_2R_2)_2$.

După cum s-a menţionat, o altă caracteristică deosebit de importantă a combinaţiilor complexe conţinînd astfel de liganzi este uşurinţa cu care acestea participă la reacţii de transfer de electroni. Aceste reacţii pot fi efectuate în mod chimic sau electrochimic. Numeroasele cercetări efectuate au demonstrat în mod clar această proprietate pentru toate combinaţiile cu formula generală I (în care R=CN, CF_3, C_6H_5, H).

Prin astfel de reacţii s-au obţinut specii cu sarcina totală $p=0,\ -1,\ -2$. În unele cazuri s-au obţinut speciile corespunzătoare tuturor valorilor lui p, în alte cazuri însă s-au obţinut numai unele din aceste specii.

Pentru sistemul $[Ni-S_4]^p$, au fost obţinute în majoritatea cazurilor, toate speciile ionice posibile, şi anume:



$[Ni(tdt)_2]^p \quad p=-2,-1,0$

$[NiS_4C_4(C_6H_5)_4]^p \quad p=-2,-1,0,+1$

$[NiS_4C_4(CN)_4]^p \quad p=-2,-1,0$

$[NiS_4C_4H_4]^p \quad p=-2,-1,0$

Aceste specii au fost izolate sau detectate polarografic în diverşi solvenţi. Reacţiile de transfer de electroni ale acestor combinaţii sînt folosite pentru prepararea diverşilor membri ai seriei.

Liganzii bidentaţi conţinînd sulf ca atom donor, de tipul celor menţionaţi mai sus prezintă un interes deosebit şi datorită stabilizării configuraţiei plan-pătrate pentru un număr mare de ioni metalici centrali cu structuri electronice neobişnuite.

Determinările structurale de raze X, efectuate asupra unora dintre aceste combinaţii, au procurat o dovadă directă a configuraţiei lor.

În seria $[M(mnt)_2]^p$ au fost efectuate determinări structurale asupra combinaţiilor: $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Co(mnt)_2]$ [7], $[(n-C_4H_9)_4N][Cu(mnt)_2]$ [7] şi $[(CH_3)_4N]_2[Ni(mnt)_2]$ [8]. Aceste determinări indică un aranjament plan al atomilor de sulf în jurul ionului metalic central, cu o oarecare deviere de la planaritate în unele cazuri, aranjament care pare să fie independent de natura metalului central M şi de sarcina p.

Pe lîngă această dovadă directă există şi dovezi indirecte pe baza cărora se poate stabili structura plan-pătrată a combinaţiilor conţinînd liganzi de acest tip, înrudiţi structurali.

Astfel nu există încă nici o dovadă directă asupra structurii vreunei combinaţii de tipul (I) în care $R{=}CF_3$. Cu toate acestea pe baza asemănării mari a spectrelor optice ale combinaţiilor pentru care $R{=}CF_3$ şi CN în special în domeniul de absorbţie atribuit cîmpului liganzilor, se pot face unele atribuiri de structură şi acestor combinaţii. Izomorfismul stabilit prin difracţie de raze X pentru combinaţiile $[(CH_3)_4N]_2[Ni(S_2C_2(CN)_2)_2]$ şi $[(n-C_3H_9)_4N]_2[Co(S_2C_2(CN)_2]$ a căror structură a fost determinată, şi o serie de combinaţii cu formula $[(n-C_4H_9)_4N]_2[M(S_2C_2(CN)_2]$ (unde M=Pt, Pd şi Rh) a permis apoi atribuirea aceleiaşi configuraţii şi dianionilor seriilor CF_3.

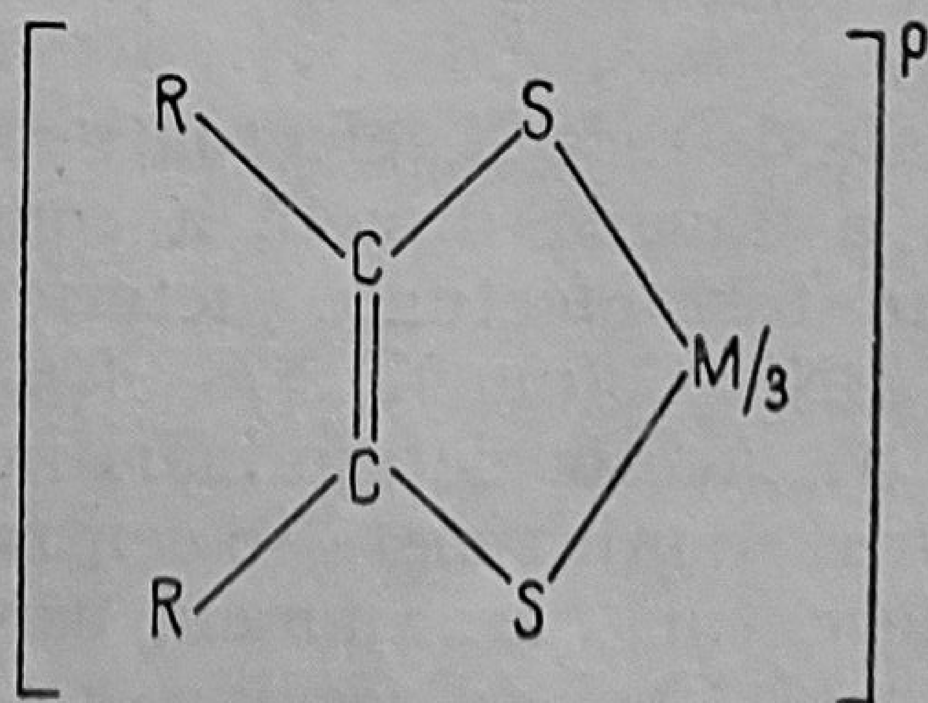
În acelaşi mod, pe baza asemănării spectrelor monoanionilor acestei serii cu acelea ale combinaţiilor analoge pentru care R=CN ale căror structuri plane au fost stabilite tot pe baza izomorfismului — s-a atribuit şi primelor combinaţii o configraţie plană.

b. COMBINAŢII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAŢIE ŞASE

Existenţa reacţiilor de transfer de electroni în seria combinaţiilor complexe teracoordinate conţinînd liganzi bidentaţi cu atomi donori de sulf a condus la ideea că reacţii de acelaşi tip ar putea avea loc şi în combinaţiile hexacoordinate cu formula generală $[MS_6C_6R_6]^p$. Punctul de plecare în realizarea unor astfel de reacţii este constatarea că între combinaţia $[MoS_6C_6(CF_3)_6]$ obţinută de către King [9] şi anionul $[CrS_6C_6(CN)_6]^{3-}$, ale cărui săruri au fost izolate prin sinteză directă de către Davison şi colaboratori [10] există o diferenţă de trei electroni de valenţă (dacă sînt excluşi substituenţii ciclului chelat).

Izolarea uşoară şi stabilitatea considerabilă a ambelor combinaţii a indicat posibilitatea reducerii combinaţiilor $[MS_6C_6(CF_3)_6]$ şi a oxidării celor de forma $[MS_6C_6(CN)_6]^{3-}$, posibilitatea cercetată apoi într-o serie de lucrări.

Existenţa seriilor de transfer de electroni la combinaţii complexe de forma generală $[M\text{-}S_6]^p$, este acum bine stabilită. Aceste combinaţii pot fi reprezentate prin formula:



Reacţiile de transfer de electroni efectuate pe cale chimică sau electrochimică au condus la specii ionice cu sarcină totală $p=0,-1,-2,-3$.

În funcție de ionul metalic central și radicalul R, în seria $[MS_6C_6R_6]$, au fost obținute următoarele specii:

M=Cr, Mo, W R=CF_3, C_6H_5 $p=-2,-1,0$
M=V R=CN $p=-3,-2,-1,$
M=Re R=C_6H_5 $p=-3,-2,-1, 0,+1$

După cum se vede cel mai mare număr de membri s-a obținut în seria $[ReS_6C_6(C_6H_5)_6]^p$

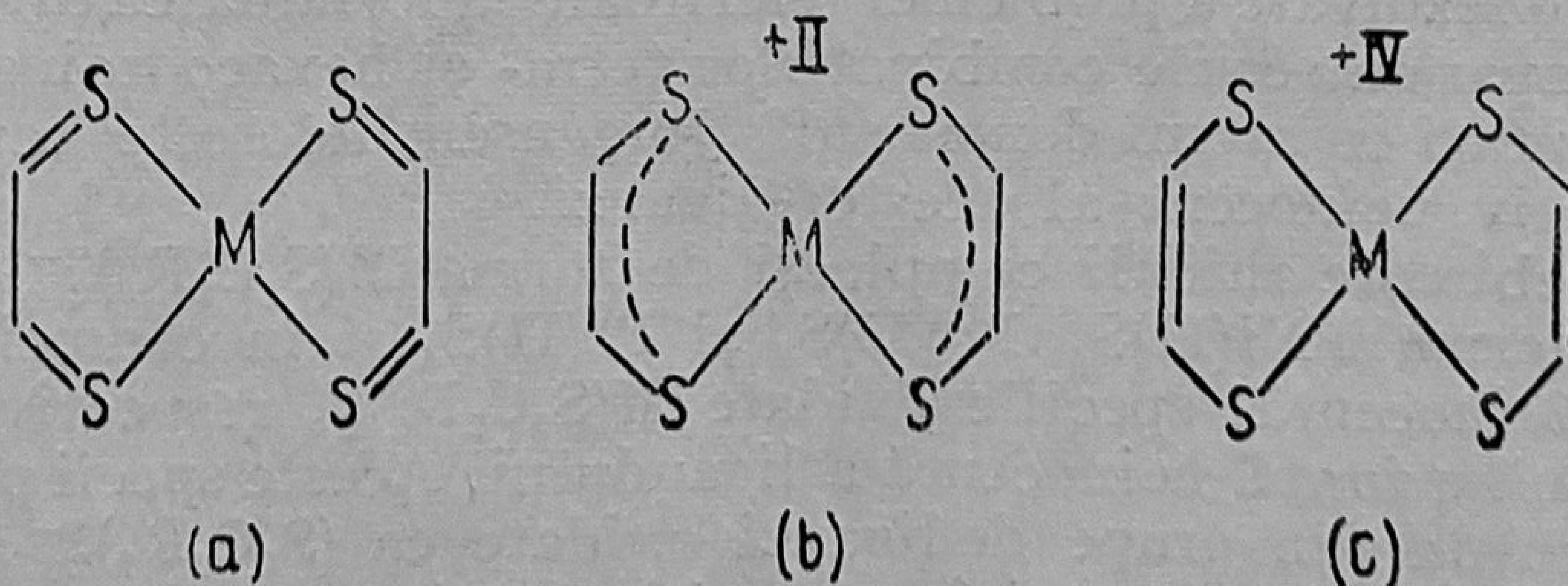
c. CONSIDERAȚII ASUPRA STRUCTURII ELECTRONICE

O problemă deosebit de importantă pe care o ridică combinațiile complexe de tipul celor discutate mai sus, este aceea a determinării stării de oxidare a metalului central. Dacă lucrările efectuate asupra reacțiilor reversibile de transfer de electroni la care participă aceste combinații au pus în evidență specii cu sarcină totală diferită, originea stabilizării aparente a stărilor de valență neobișnuite ale metalelor nu este încă clară. Elucidarea structurilor lor electronice a devenit o problemă de primă importanță mai ales după ce s-a stabilit structura trigonal prismatică a combinației $ReS_6C_6(C_6H_5)_6$.

Pe baza unor stări de oxidare formale, convenționale sistemele $[M(S_2C_2R_2)_n]^p (n=2, 3)$ pot fi descrise, folosind două formulări limită.

Una în care metalului îi este atribuită o stare de oxidare înaltă, iar ligandului forma de dianion $[R_2C_2S_2]^{2-}$ a doua în care metalului îi este atribuită o stare de oxidare joasă, iar ligandul este reprezentat ca moleculă neutră $R_2C_2S_2$. Nici una din aceste formulări limită însă nu poate să descrie în mod satisfăcător întreg domeniul de combinații obținute în sistemele considerate.

Astfel, de exemplu, pentru legarea a două molecule de cis-ditiodicetone, la un metal tranzițional d^8, pot fi considerate trei posibilități, și anume (a), (b) și (c) [1]

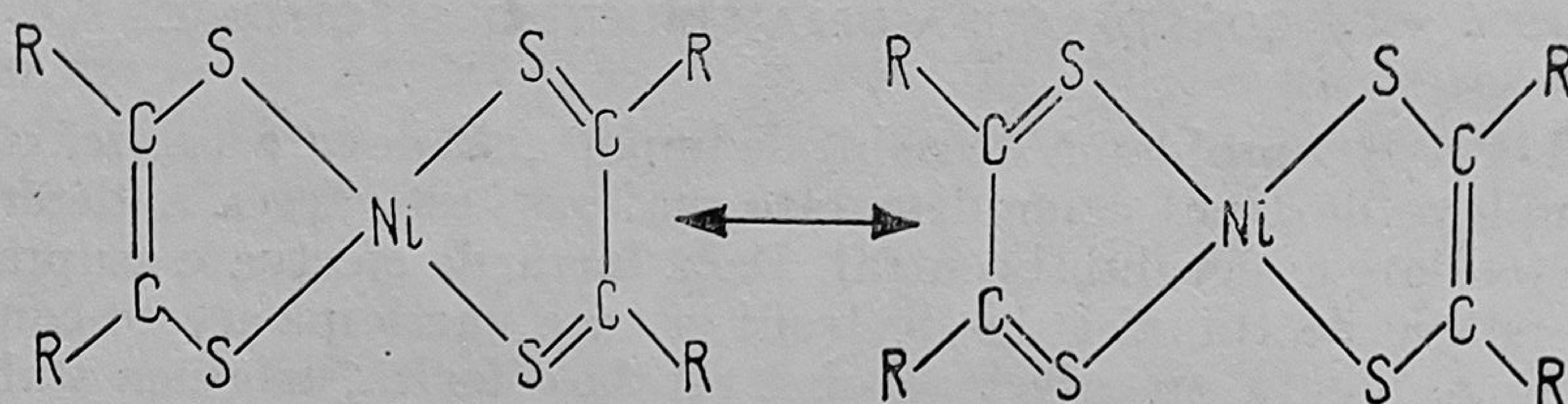


Cazul (a) ar corespunde sistemului în care metalul este zerovalent, iar liganzii își mențin structura lor ditiodicetonică. Pînă acum nu există nici o dovadă referitoare la existența unei combinații de acest tip. Pe de altă parte pe baza unei astfel de formulări, s-ar putea prevedea pentru combi-

nația $Ni(S_2C_2Ph_2)_2$ o structură $[Ni-S_4]$ tetraedrică. Cu toate acestea pentru combinația considerată, datele existente indică o structură plană.

Structura (c) corespunde celei de-a doua formulări limită, în care liganzii funcționează ca dianoni ditiolato $^{-}S-CR=CR-S^{-}$, iar metalul central cation tetravalent. Fără îndoială că astfel de anioni sînt prezenți în combinațiile de formă $[M(S_2C_2R_2)_2]^{2-}$ sau în sărurile altor metale. În combinațiile neutre de forma $M(S_2C_2R_2)_2$, acești anioni sînt însă în mod sigur absenți.

Cazul (b) ar descrie o situație intermediară între (a) și (c) în care liganzii se comportă ca monoanioni spin-împerecheat. Pentru speciile neutre au fost propuse structuri de legătură de valență [1] ca cele reprezentate mai jos:



pe baza cărora pot fi explicate unele proprietăți chimice ale acestor combinații. Astfel, de exemplu, mobilitatea observată pentru un singur ligand $R_2C_2S_2$ în reacția combinațiilor de nichel $[NiS_4C_4R_4]$ cu hexacarbonilii elementelor din grupa a VI-a, poate fi interpretată presupunînd că numai gruparea prezentă formal ca α-ditiodicetonă reactivă suferă reacția de schimb a ligandului. O serie de reacții asemănătoare indică o stabilitate deosebită a ciclurilor chelate $MS_2C_2R_2$, în care liganzii sînt ditioli, fără ca originea acestei stabilități să fie încă suficient de clară.

Dificultăți de același gen, uneori poate chiar mai mari, se întîlnesc la formularea stărilor fundamentale ale combinațiilor de tipul $[M(S_2C_2R_2)_3]$. După prima formulare, în combinația $V(S_2C_2Ph_2)_3$, vanadiul ar trebui să fie hexavalent, în timp ce după a doua, în combinațiile de tip anionic, metalul central ar trebui să fie M(—I) și M(—II). Stabilitatea acestor combinații și în special a combinației $V(S_2C_2Ph_2)_3$ este în mod clar incompatibilă cu formularea pe baza stărilor de oxidare formale.

Încercînd o rezolvare a problemei referitoare la formularea diverselor specii ionice care apar în seriile combinațiilor tetra- și hexacoordinate conținînd liganzi bidentați cu atomi donori sulf, Jorgensen, folosește caracterul inocent, respectiv neinocent al acestor liganzi.

Spre deosebire de anionii complecși de forma $M(S_2C_2R_2)_2^{2-}$, care conțin cromoforii normali $Ni(II)S_4$, $Pd(II)S_4$ și $Pt(II)S_4$ și în consecință ligandul într-o formă inocentă, speciile oxidate $M(S_2C_2R_2)_2^{-}$, respectiv $M(S_2C_2R_2)_2$, par să conțină o formă neinocentă a ligandului. Aceste specii pot fi descrise ca fiind formate din grupe de liganzi oxidate ca $(S_2C_2R_2)_2^{3-}$ și $(S_2C_2R_2)_2^{2-}$ combinate cu metalul central în stare bivalentă.

Aceleași considerente sînt valabile și pentru combinațiile de forma generală $M(S_2C_2R_2)_3^{n}$.

Încercînd atribuirea stării de oxidare a reniului în combinația $Re(S_2C_2Ph_2)_3$, Stiefel și colaboratorii [11] ajung la cele două formulări limită și anume, una

în care metalul central are configurația d^5, Re(II), iar unitatea liganzilor ar fi $(S_2C_2R_2)_3^{2-}$ astfel încît combinația considerată poate fi reprezentată ca $Re(II)(S_2C_2R_2)_3^{2-}$.

Cea de-a doua formulare limită conduce la o configurație d^1, Re(VI) și în concordanță cu aceasta unitatea liganzilor ar avea configurația $(S_2C_2R_2)_3^{6-}$, adică liganzii se găsesc în forma dianionică clasică.

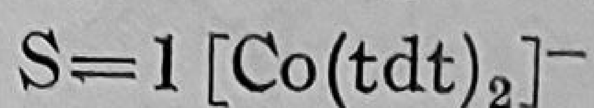
Presupunînd că orbitalele moleculare nu se schimbă mult de la reniu la wolfram și molibden, autorii menționați mai sus indică aceleași formulări pentru starea de oxidare limită, anume $M(II)(S_2C_2R_2)_3^{2-}$ și $M(VI)(S_2C_2R_2)_3^{6-}$ pentru combinațiile neutre analoge ale acestor două elemente.

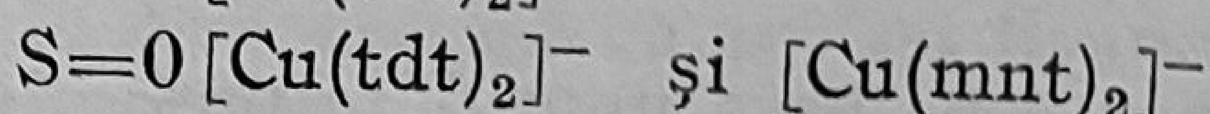
Dacă combinația $Re(S_2C_2R_2)_3$ poate fi formulată ca o combinație a reniului hexavalent conținînd ligandul inocent $S_2C_2R_2^{2-}$, pentru combinația $V(S_2C_2R_2)_3$ o asemenea formulare nu este posibilă.

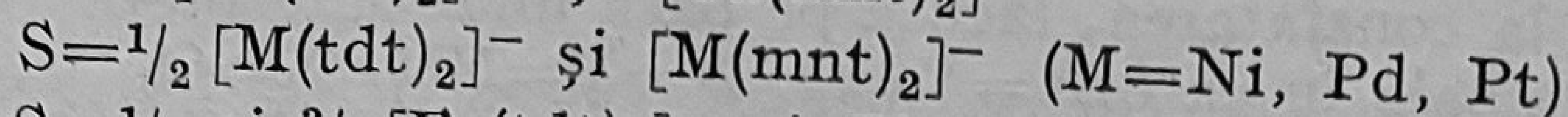
Din această cauză, Jorgensen consideră că aceasta poate fi formulată ca o combinație a vanadiului tetravalent, conținînd gruparea ligand $(S_2C_2R_2)_3{}^{4-}$, oxidată. Din datele existente se ajunge la concluzia că aceste combinații reprezintă exemple interesante de compuși coordinativi cu stări fundamentale delocalizate.

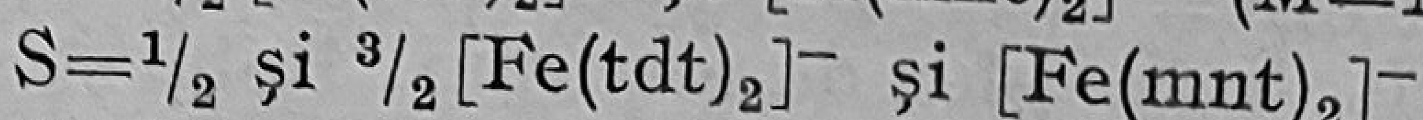
Proprietăți magnetice. Pe lîngă celelalte proprietăți menționate, combinațiile complexe conținînd liganzi bidentați cu atomi donori sulf de tipul celor indicați mai sus se caracterizează de asemenea prin proprietăți magnetice neobișnuite. Doi dintre acești liganzi, și anume mnt^{2-} și tdt^{2-} caracterizați prin atomi cu proprietăți donoare bune și sisteme de orbitale π, delocalizate într-o măsură considerabilă, conduc la combinații care reprezintă specii magnetice noi.

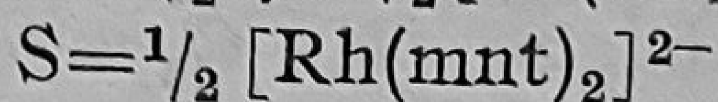
În seriile mono și dianionilor conținînd acești liganzi au fost semnalate următoarele specii magnetice plan-pătrate.


$S=1\ [Co(tdt)_2]^-$


$S=0\ [Cu(tdt)_2]^-$ și $[Cu(mnt)_2]^-$


$S={}^1/_2\ [M(tdt)_2]^-$ și $[M(mnt)_2]^-$ (M=Ni, Pd, Pt)


$S={}^1/_2$ și ${}^3/_2\ [Fe(tdt)_2]^-$ și $[Fe(mnt)_2]^-$

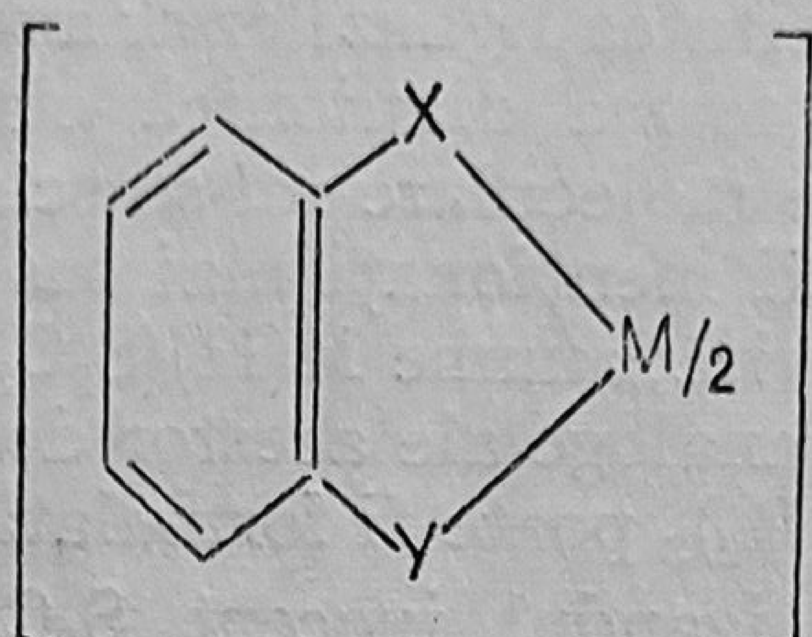

$S={}^1/_2\ [Rh(mnt)_2]^{2-}$

Seria combinațiilor complexe monoanionice conținînd acești liganzi cuprinde un grup de combinații plan-pătrate unice prin proprietățile lor magnetice. Singurele combinații monoanionice care posedă structuri electronice normale sînt $Au(mnt)_2{}^-$ și $Au(tdt)_2{}^-$. Aceste combinații sînt diamagnetice și pot fi formulate în mod satisfăcător conținînd aur(III). Combinațiile $Cu(tdt)_2^-$ și $Cu(mnt)^-$ sînt diamagnetice și plan-pătrate. Acestea reprezintă o nouă stare de spin a cuprului într-o configurație plan-pătrată stabilă. Combinațiile $M(tdt)_2^-$ și $M(mnt)_2^-$ pentru care metalul central este nichel, paladiu, și platina cu stare fundamentală dublet, reprezintă de asemenea stări de spin neobișnuite pentru combinațiile plan-pătrate ale acestor elemente.

Sisteme de combinații complexe $[M-O_4]^p$ și $[M-N_4]^p$ înrudite prin reacții de transfer de electroni. Pentru combinațiile complexe tetracoordinate, reac-

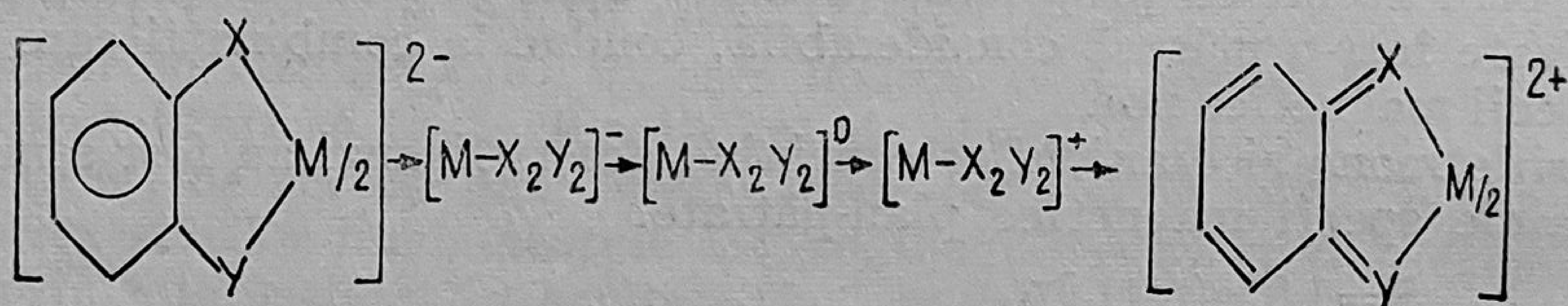
ţiile de transfer de electroni au fost limitate inițial la speciile conținînd gruparea $M-S_4$.

În scopul extinderii acestor reacții și la alte sisteme tetracoordinate, Holm și colaboratorii [4] studiază din acest punct de vedere combinații de forma:

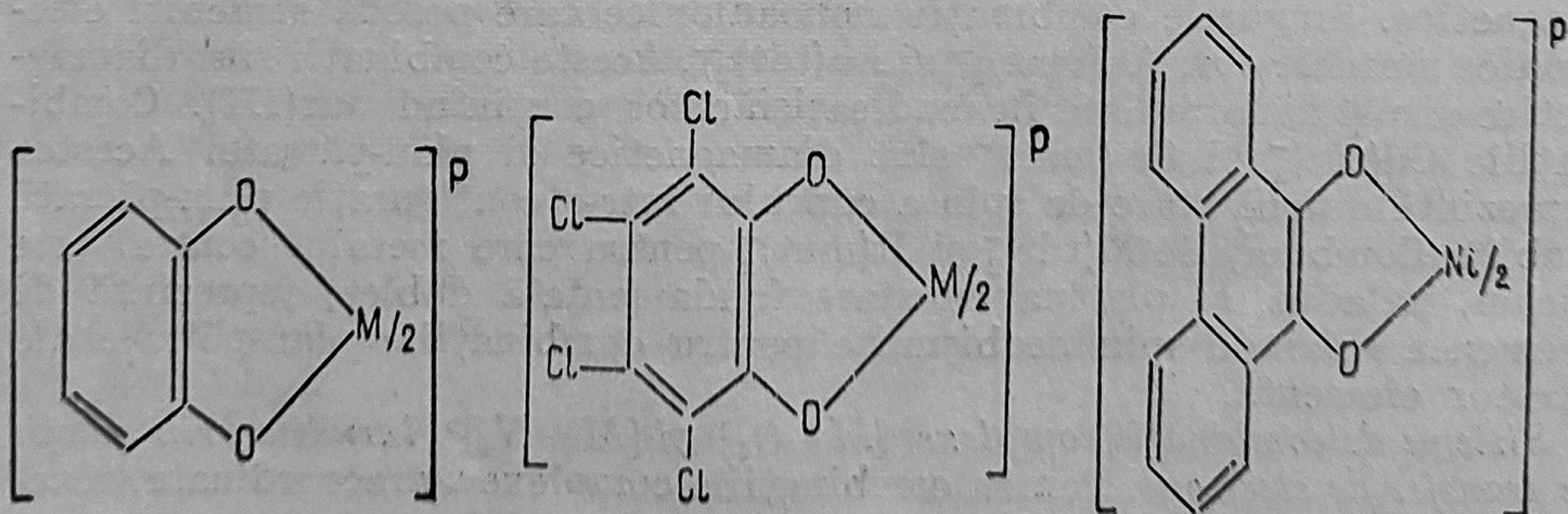


care conțin ca unități de coordinare grupările $M-N_4$, $M-N_2S_2$, $M-O_2S_2$ și $M-O_4$. Rezultatele lor preliminare arată că în aceste sisteme există de asemenea serii de transfer de electroni și că stabilitatea față de oxidare a combinațiilor cu aceeași compoziție generală și aceeași sarcină depind într-o măsură însemnată de natura atomilor donori.

Studiile efectuate asupra sistemelor de tipul $M-S_4$ au arătat existența unor serii de transfer de electroni de trei membri. Deoarece combinațiile complexe studiate de autorii menționați reprezintă sisteme în care atît ligandul cît și metalul în unele cazuri poate fi oxidat sau redus, se pot obține serii de cîte cinci membri reprezentate schematic:

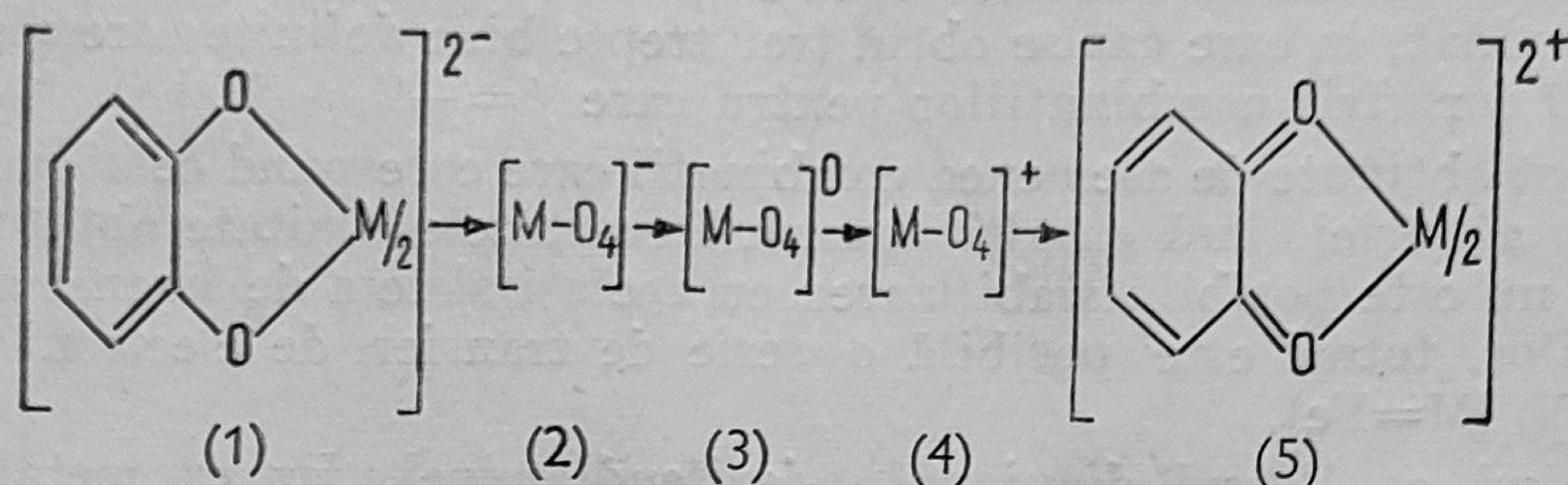


Pornind de la constatarea, făcută pe baza unor date preliminare, anume că pentru sistemele în care X=Y=O, X=Y=NH, X=O, Y=S și X=S, Y=NH, sînt posibile serii de transfer de electroni, Holm și colaboratorii [4] reușesc să caracterizeze pentru unele sisteme $[M-O_4]^p$ toți membrii seriei. Liganzii folosiți în acest scop sînt formele deprotonate ale pirocatechinei, tetracloro-pirocatechinei și fenantren — 9,10-diol,



pentru care combinațiile complexe vor fi reprezentate, ca: $[M(cat)_2]^p$, $[M(Clcat)_2]^p$ și $[Ni(phenan)_2]^p$, (unde M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd).

Considerînd sistemul $[M(cat)_2]^p$, cei cinci membri posibili pentru seria de transfer de electroni pot fi reprezentați ca:



După cum se vede membrul cel mai redus al seriei (1) poate fi descris ca o combinație complexă a metalului bivalent și a dianionului pirocatechinei, iar membrul cel mai oxidat (5) ca o combinație a metalului central bivalent și a unei *o*-chinone.

În felul acesta limitele potențiale stabile ale seriei de transfer de electroni par a fi definite de stările de oxidare terminale ale sistemului de liganzi. Acest lucru este în concordanță cu faptul că există puține date care să arate că liganzi cu atomi donori oxigen pot stabiliza stări de oxidare neobișnuite, înalte sau joase, ale unui metal central din prima serie de tranziție.

Pe de altă parte, sistemul ligand considerat reprezintă unul dintre foarte puținele pentru care sînt bine definite, stadii de oxidare distincte, în acest caz dianioni, semichinone, chinone, iar membrii terminali, reduși și oxidați pot fi izolați. Același lucru este de asemenea valabil și pentru o serie de derivați substituți ai pirocatechinei. Pe de altă parte sînt semnalate numeroase combinații care prezintă membri izolați ai seriei 1–5, indicată mai sus, deși nu în mod necesar cu același ligand sau metal central pentru fiecare stare de oxidare.

Folosind acești liganzi, autorii menționați mai sus pun în evidență și caracterizează fiecare grupă de combinații corespunzătoare membrilor seriei 1–5.

După cum se știe pentru sistemele $[M-S_6]^p$ este bine stabilită existența unei serii de transfer de electroni. Cea mai numeroasă serie de acest tip general este $[ReS_6C_6Ph_6]^p$, pentru care au fost izolate speciile $p=-3$, -2, -1, 0, $+1$. Pornind de la aceste rezultate și folosind ca metal central fierul, iar ca ligand tetracloro-pirocatechina, Holm și colaboratorii [4] încearcă să pună în evidență o serie analogă de transfer de electroni pentru un sistem $[M-O_6]^p$.

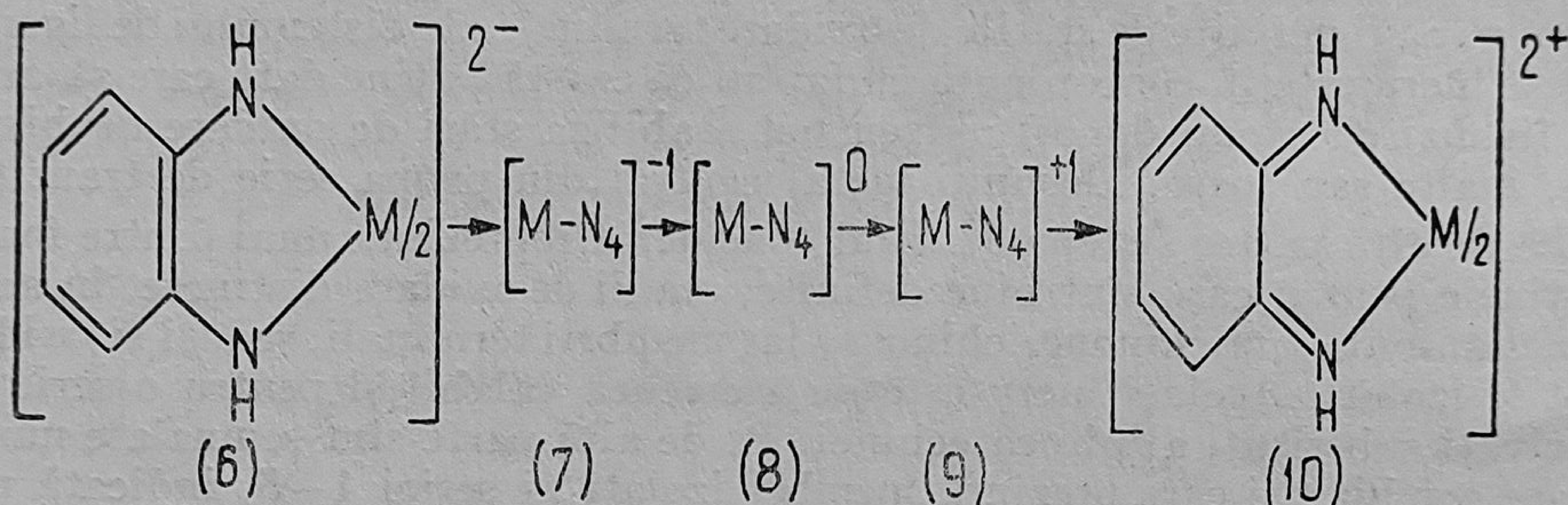
Din cei opt membri posibili pentru o astfel de serie, speciile cele mai reduse ar putea fi formulate ca niște combinații complexe ale fierului bivalent și ale dianionului $Clcat^{2-}$ pentru care $p=-4$, respectiv ale fierului trivalent și ale aceluiași anion, cu $p=-3$. Membrul cel mai oxidat al acestei serii ar reprezenta o combinație complexă a fierului trivalent, cu ligandul respectiv $Clcat^{\circ}$, în formă chinonică ($p=+3$).

Deşi nu au fost izolaţi toţi membrii seriei $[Fe(Clcat)_3]^p$, au fost obţinute totuşi indicaţii referitoare la existenţa unora din aceştia.

Astfel anionul $[Fe(Clcat)_3]^{3-}$ izolat pe cale chimică poate fi redus polarografic, ceea ce indică formarea speciei $p=-4$. Acest ion poate fi de asemenea oxidat, în care caz se obţin trei trepte bine definite corespunzătoare probabil formării combinaţiilor pentru care $p=-2$, -1 şi 0.

Au fost obţinute de asemenea combinaţii care corespund celui mai oxidat membru al seriei, însă cu alţi liganzi. Rezultatele limitate obţinute arată că deşi nu este posibilă stabilizarea cu acelaşi sistem de liganzi a tuturor membrilor, totuşi este posibilă o serie de transfer de electroni de tipul $[M-O_6]^p$ (M=Fe).

Folosind ca ligand dianionul *o*-fenilendiaminei, iar ca metal central nichel, paladiu şi platina, Balck şi Holm [12] reuşesc să pună în evidenţa pe cale polarografică seria completă de transfer de electroni de tipul general $M-N_4^p$. Această serie constă din cinci membri, care pot fi reprezentaţi schematic ca mai jos:



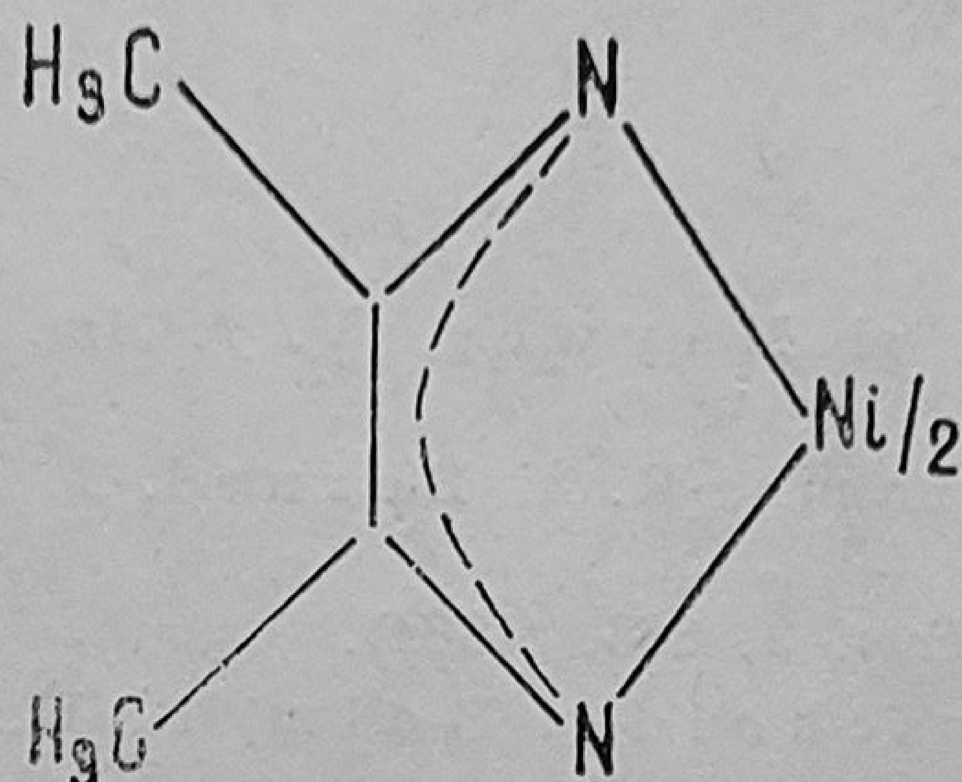
Membrii finali ai seriei, redus (6) şi oxidat (10), pot fi reprezentaţi ca nişte combinaţii ce conţin primul ionul metalic central bivalent şi anionul *o*-fenilendiaminei, iar al doilea ionul metalic central bivalent şi *o*-benzochinondiimina. Ca şi în cazul sistemelor de tipul $[M-O_4]^p$, limitele seriei sînt fixate de formele oxidată şi redusă ale ligandului $o-C_6H_4(NH)_2$, combinate cu o stare de valenţă stabilă a metalului respectiv. Unii din membrii seriei indicate mai sus, cu acelaşi ligand sau cu liganzi diferiţi sînt semnalaţi în literatura de specialitate.

Asemănător speciilor $[M-S_4]^0$ combinaţiile neutre de tipul $[M-N_4]^0$, conţinînd acelaşi metal central în care M=Ni, Pd şi Pt sînt toate diamagnetice şi neelectroliţi.

Momentul magnetic al combinaţiei analoge de cobalt indică o stare fundamentală dublet şi o structură monomeră în stare solidă.

Dacă pentru sistemele $[M-N_4]^p$, conţinînd ca atom central nichel, paladiu şi platină s-a pus în evidenţă pe cale polarografică seria completă de cinci membri, pentru sistemul $[Co-N_4]^p$, au fost puse în evidenţă numai speciile pentru care $p=-2$, -1, 0 şi $+1$.

Aceeaşi serie completă de cinci membri a fost obţinută şi pentru sistemul $[Ni(CH_3CNC_6H_4)_2]_2^p$. Membrul central al acestei serii ($p=0$) poate fi reprezentat ca:



Pe baza numeroaselor date polarografice obţinute pentru sistemele $[M-N_4]^p$, se ajunge la concluzia că toate speciile neutre reprezintă membrul central [8] al seriei lor de transfer de electroni. Combinaţiile pentru care $p=-2$ şi -1, puse în evidenţă electrochimic, nu au putut fi izolate chimic datorită instabilităţii lor faţă de oxidare. (Potenţialele de semiundă ale proceselor $-1 \leftrightarrows -2$ şi $-1 \leftrightarrows 0$ au valori extrem de negative.)

Dovada existenţei acestor specii este reducerea în două trepte de un electron, observată pentru combinaţiile neutre. Faptul că în nici un sistem nu are loc o reducere mai avansată, concordă cu formularea speciei celei mai reduse ca membrul (6) al seriei indicate mai sus.

Pe lîngă combinaţiile neutre $[M-N_4]^0$ pentru toate sistemele studiate au fost izolate săruri de forma $M[C_6H_4(NH)_2]_2J$, care se obţin prin oxidarea cu iod a speciilor neutre. În soluţie de DMSO, aceste săruri se comportă ca electroliţi 1:1, iar proprietăţile magnetice concordă cu mecanismul de obţinere al acestora, anume oxidarea speciilor neutre $[M-N_4]^4$. Acestea pot fi reduse chimic la combinaţiile corespunzătoare neutre, sau reversibil pe cale polarografică la ceilalţi membri ai seriei.

Rezultatele obţinute confirmă asemănarea între speciile produse electrochimic şi cele obţinute pe cale chimică.

Pe baza datelor existente se pot face unele aprecieri calitative, referitoare la efectul atomilor donori asupra proprietăţii de transfer de electroni a combinaţiilor complexe considerate.

Pe această cale se ajunge la concluzia că liganzii care în stare liberă sînt mai stabili în formă anionică au tendinţa de a stabiliza membrii seriei de transfer de electroni pentru care $p=-2$, -1 (şi probabil o); în timp ce liganzii mai stabili în formă neutră în stare liberă, stabilizează, în general, membrii seriei pentru care $p=0$, $+1$, şi $+2$.

Astfel, de exemplu, pentru sistemele conţinînd liganzi cu atomi donori sulf, speciile cele mai stabile corespund mono şi dianionilor. Speciile cationice sînt relativ nestabile, datorită probabil instabilităţii structurii 1,2-ditionă. În seria $[M-N_4]^p$, anionii pot fi detectaţi, dar sînt foarte nestabili

faţă de oxidare, în comparaţie cu speciile pentru care $p=0, +1, +2$. Astfel, de exemplu, dianionul *o*-fenilendiaminei este foarte instabil, în sensul indicat mai sus, în comparaţie cu chinondiimina corespunzătoare.

[1] Schrauzer, G. N. şi Mayweg, V. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3221, (1962); 87, 3585, (1965).
[2] Gray, H. B., Williams, R. şi Bernal, I. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3596, (1962).
[3] Billig, E. *Inorg. Chem.* 3, 663, (1964).
[4] Balck, A. I., Röhrscheid şi Holm, R. H. *J. Am. chem. Soc.* 87, 2301, (1965).
[5] Davison, A, Edelstein, N., Holm, R. H. şi Maki, A. H. *Inorg. Chem.* 2, 1227, (1963); 3, 814, (1964).
[6] Baker-Hawes, M. J., Billig, E. şi Gray, B. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4870, (1966).
[7] Forster, J. D., Zalkin, A., Templiton, D. H. *Inorg. Chem.* 3, 1500, (1964); 3, 1507, (1964).
[8] Eisenberg, R. J., Ibers, J. A., Gray, H. B. şi Clark, R. J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 113, (1964).
[9] King, R. B. *Inorg. Chem.* 2, 641, (1963).
[10] Davison, A., Edelstein, N., Holm, R. H. şi Maki, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2799, (1964)
[11] Stiefel, E. I., Eisenberg, R. şi Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2956, (1966).
[12] Balck, A. I. şi Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5201, (1966).

Capitolul 15

COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI MACROCICLICI OBȚINUTE PRIN REACȚII ALE LIGANZILOR. EFECTE „TEMPLATE" ÎN SINTEZA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Reacțiile liganzilor coordinați constituie un domeniu nou în chimia coordinativă și prezintă un interes deosebit pentru chimie, în general. Aceasta reiese din faptul că studiul acestor procese poate procura informații prețioase referitoare la reacțiile catalitice și la mecanismul de reacție, în general.

Lucrările efectuate în acest domeniu au scos în evidență rolul ionilor metalici în formarea unor molecule organice — liganzi macrociclici — subliniind capacitatea acestor ioni de a orienta desfășurarea sterică a reacțiilor respective.

Prezența unui ion metalic într-o astfel de reacție poate să conducă nu numai la efecte sterice speciale, ci și la efecte electronice și fenomene de transfer de energie.

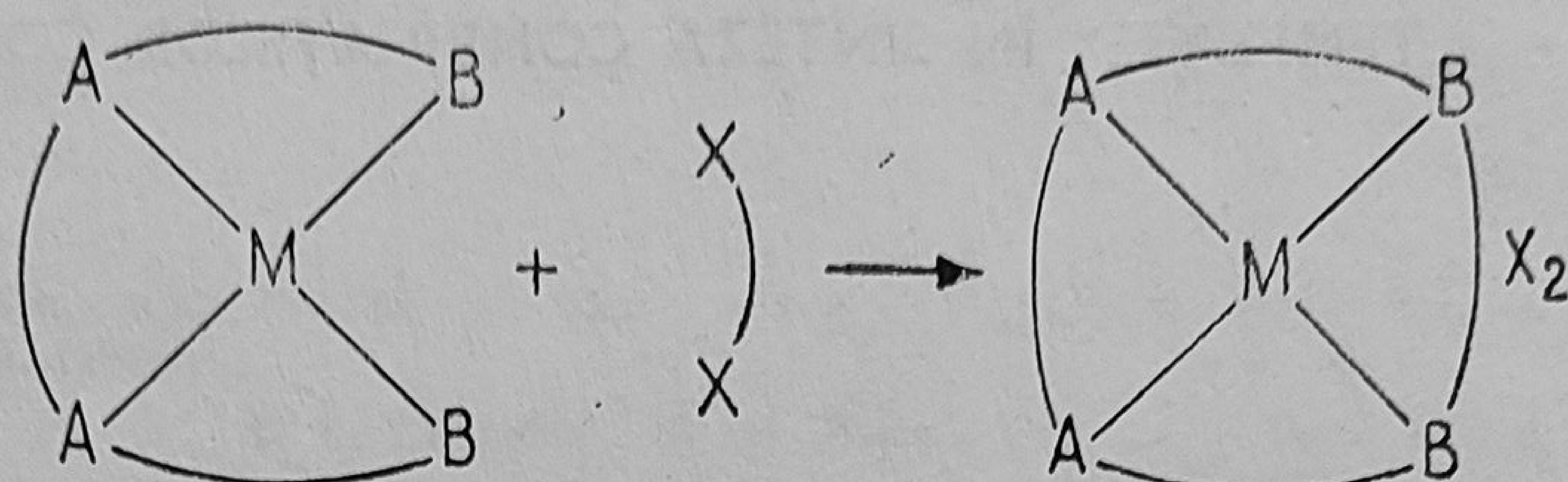
Devine astfel posibil de a obține — sub forma combinațiilor lor complexe cu ionul metalic — substanțe macrociclice, substanțe a căror sinteză directă e mult mai dificilă sau care sînt incapabile de existența independentă.

Aceste constatări au condus la ideea că ionul metalic poate avea un rol important în orientarea desfășurării unor astfel de reacții, sau cum se folosește în literatura de specialitate, poate servi ca un „template", iar procesele respective sînt cunoscute ca reacții template.

Thomson și Busch [1] presupun că sfera de coordinare a unui ion metalic central care menține grupele reactive în poziții convenabile pentru desfășurarea unor reacții în mai multe trepte, foarte selective din punct de vedere steric poate avea același rol.

Pentru a justifica această ipoteză, autorii menționați mai sus consideră ca exemplu, formarea liganzilor macrociclici tetradentați, care înconjură

complet un ion metalic central, cum se arată schematic în ecuaţia de mai jos:

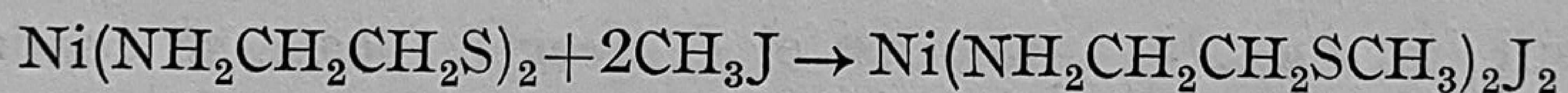


Pentru realizarea unui astfel de proces template, ligandul iniţial tetradentat trebuie să fie coordinat într-un astfel de mod, încît grupele reactive terminale, să fie adiacente, — ca într-o structură plană — şi să sufere o reacţie de adiţie cu reactivi bifuncţionali.

Aceasta înseamnă că ionul metalic central care într-o combinaţie complexă inertă la substituţie menţine grupele reactive într-o poziţie convenabilă, pentru a uşura o reacţie selectivă din punct de vedere stereochimic, poate stabiliza molecule organice macrociclice, nestabile în stare liberă.

Pentru studii de acest gen au fost alese în primul rînd combinaţiile complexe în care atomul donor coordinat este sulf.

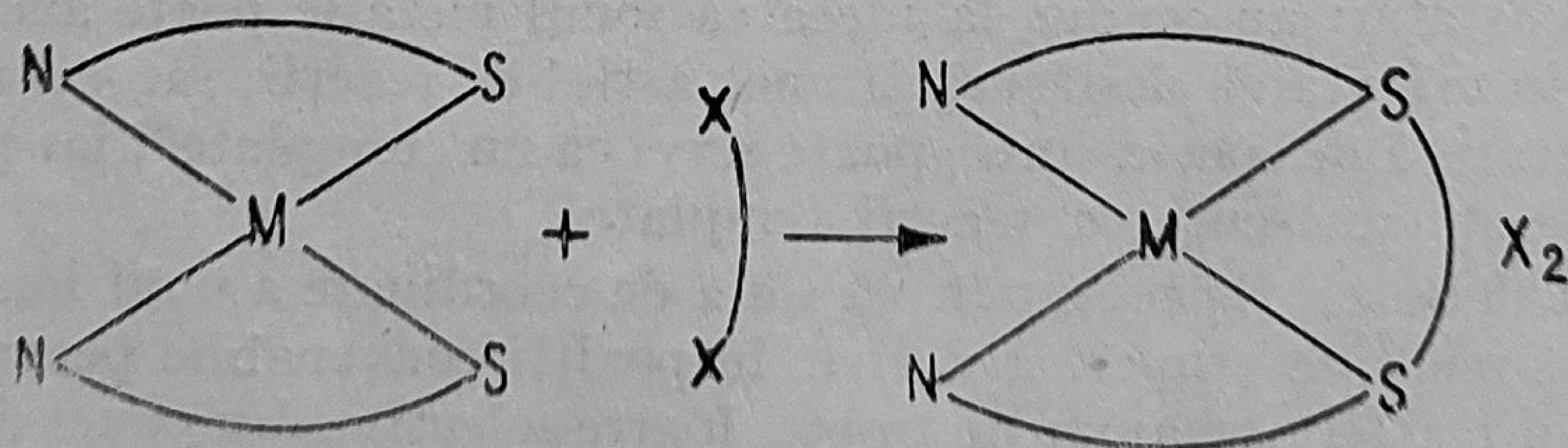
Cercetările efectuate au arătat că grupările mercapto coordinate pot fi alchilate. Astfel, reacţia între (mercaptoetilamină)$_2$Ni(II) şi iodura de metil conduce la o combinaţie complexă octaedrică a nichelului bivalent, care conţine ca ligand tioeterul respectiv:



$$Ni(NH_2CH_2CH_2S)_2 + 2CH_3J \rightarrow Ni(NH_2CH_2CH_2SCH_3)_2J_2$$

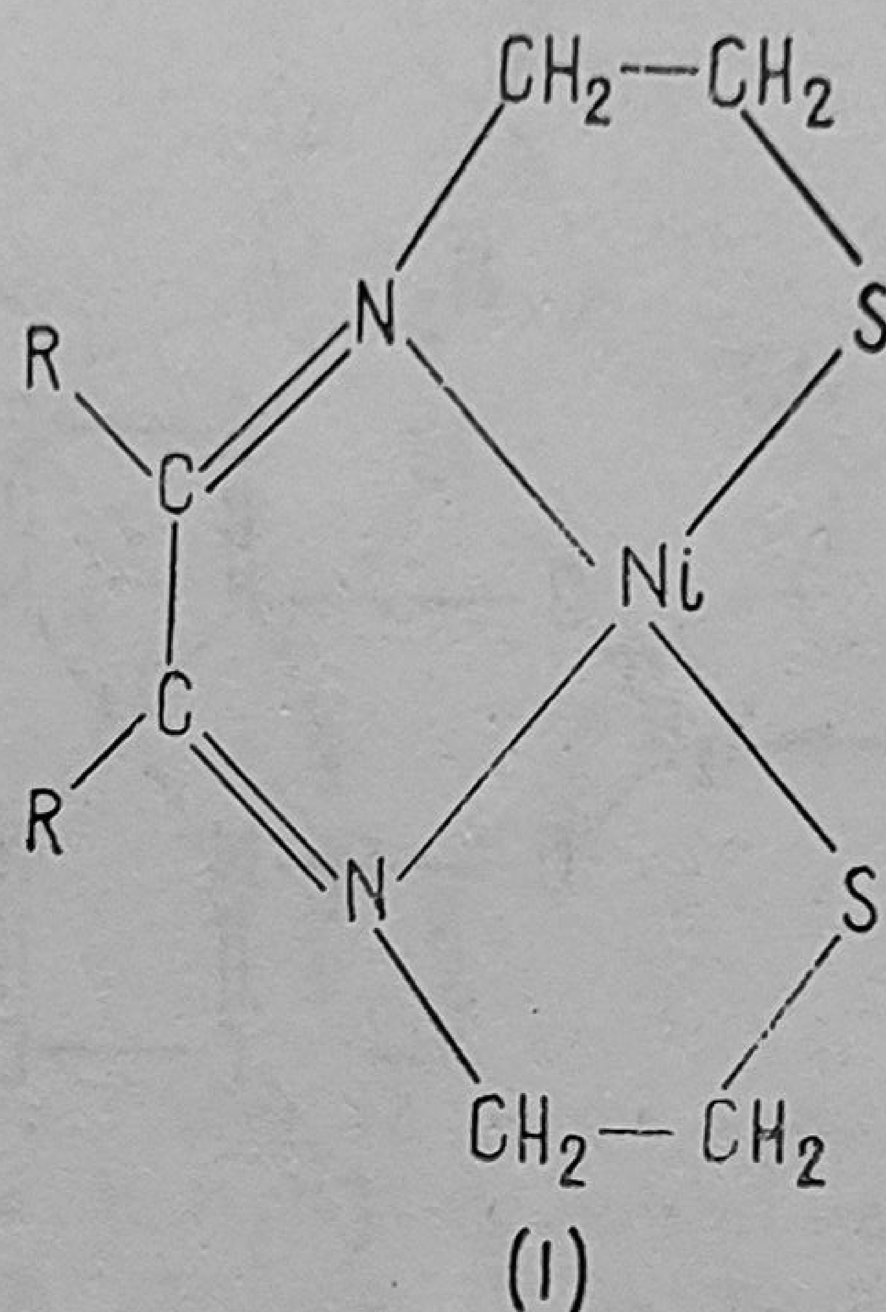
Studiile cinetice efectuate au arătat că în timpul reacţiei de alchilare gruparea mercapto rămîne coordinată la ionul metalic central.

Un agent de alchilare bifuncţional ar putea reacţiona cu ambii atomi de sulf coordinaţi în poziţii cis pentru a forma un ciclu chelat de forma:



Printre combinaţiile complexe, care în reacţie cu agenţi de alchilare, bifuncţionali, să conducă la liganzi macrociclici, în care ionul metalic să fie

complet înconjurat, foarte indicate s-au dovedit combinaţiile conţinînd liganzi baze Schiff, derivate de la α-dicetone şi β-mercaptoetilamina, cu structura (I).



(I)

Datorită acestui fapt au fost studiate reacţiile combinaţiilor de tipul indicat mai sus (unde $R=CH_3$, C_2H_5, C_5H_{11}) cu α,α' — dibromo-*o*-xilen. Produşii astfel obţinuţi au fost caracterizaţi prin spectrele lor IR şi electronice, momente magnetice, greutate moleculară şi conductibilităţi electrice.

Sinteza acestor combinaţii complexe macrociclice constituie un exemplu de utilizare controlată a reacţiilor atomului donor coordinat pentru închiderea ciclurilor chelate. Această tehnică reprezintă o metodă generală pentru sinteza de combinaţii cu cicluri organice mari.

Formarea combinaţiilor complexe cu liganzi tetradentaţi reprezentate prin structura (I) folosite ca substanţe de bază la obţinerea liganzilor macrociclici, menţionaţi mai sus, constituie ea însăşi o clasă de reacţii template.

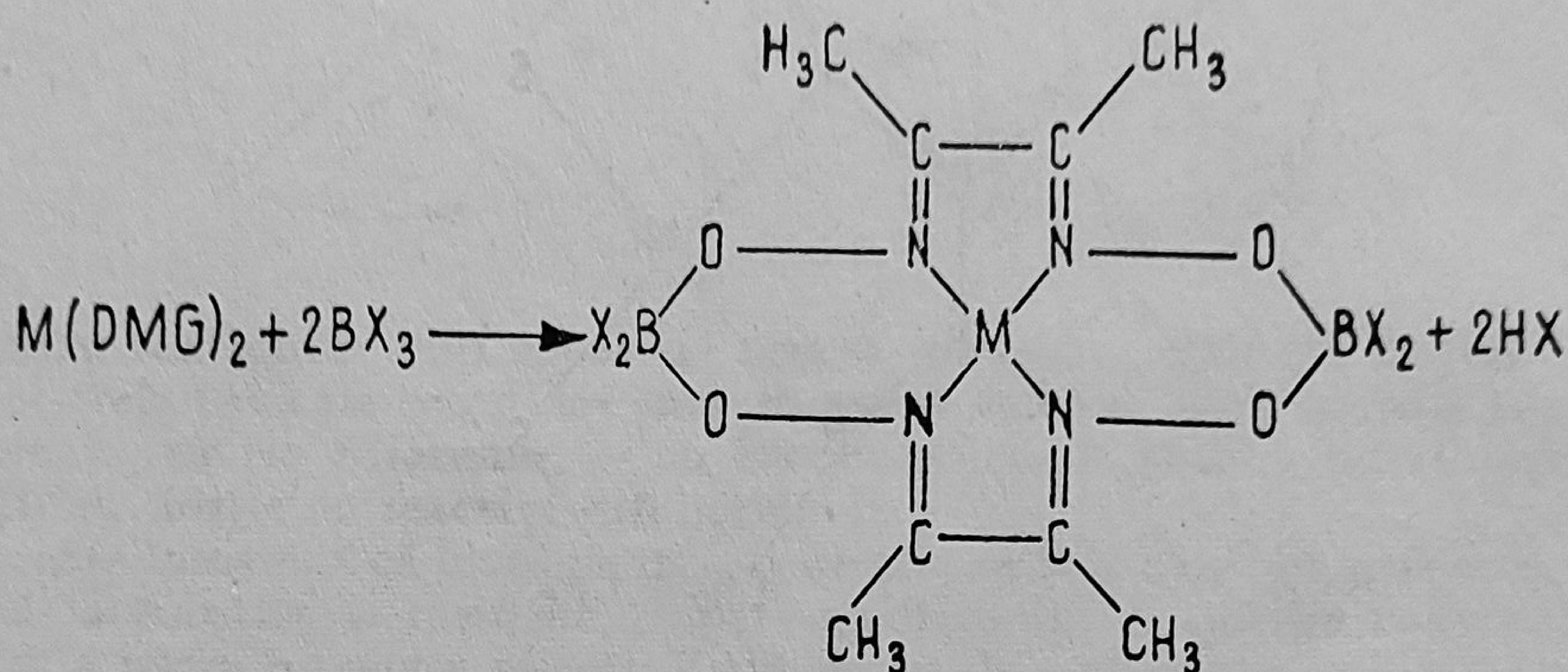
Metodele de sinteză obişnuite pentru baze Schiff, derivate de la α-dicetone şi β-mercaptoetilamina conduc la randamente foarte mici.

Particularităţile structurale ale unor astfel de molecule permit comportarea lor ca liganzi tetradentaţi plani, faţă de ionii metalici.

Pornind de la aceste considerente, Thomson şi Busch [1] au presupus că un ion metalic poate induce o astfel de orientare a moleculei dicetonei şi a celor două molecule de mercaptoetilamină, încît produsul de reacţie să aibă structura aşteptată.

Cînd această reacţie are loc în prezenţa ionului de nichel (II) se obţine într-un randament mai mare decît 70%, combinaţia cu baza Schiff tetradentată reprezentată mai sus prin structura I.

Reacţia de ciclizare, reprezentată schematic prin ecuaţia de mai jos, şi semnalată independent de Schrauzer [2] şi Thierig şi Umlad [3] reprezintă în mod clar un exemplu de reacţie cinetic template:



În această reacţie puntea hidrogen din combinaţia iniţială $M(DMG)_2$ este înlocuită prin unităţi BX_2^+ (unde X poate fi F, Cl, Ph).

Astfel de exemplu, $Ni(DMG)_2$ reacţionează în clorură de metilen cu $BF_3 \cdot Et_2O$ pentru a forma o combinaţie cu structura indicată mai sus.

Combinaţia astfel obţinută este diamagnetică, iar spectrele electronice şi de vibraţie sînt concordante cu structura atribuită.

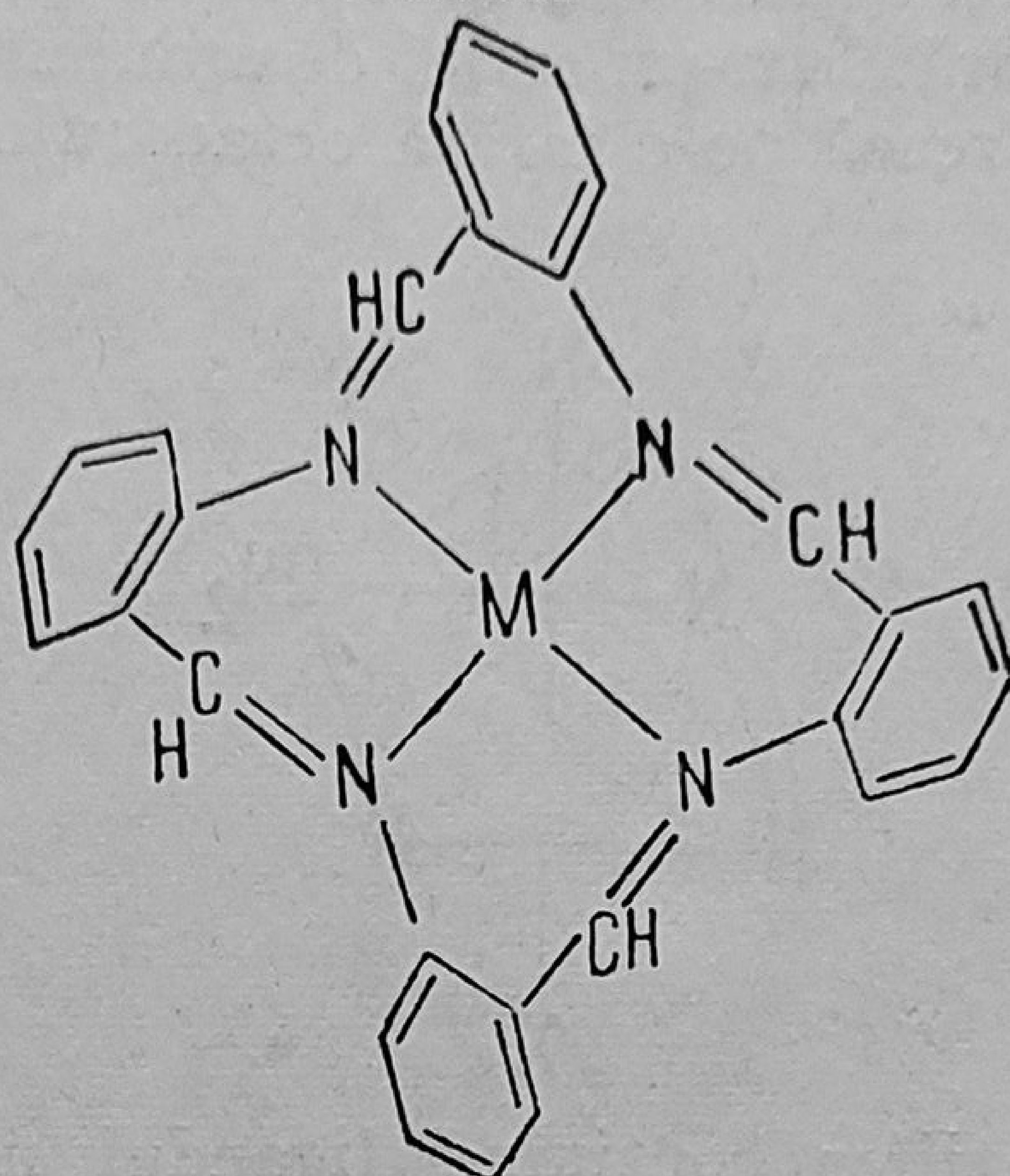
Cercetările efectuate în ultima vreme semnalează o serie de reacţii de autocondensare în care un ion metalic tranziţional funcţionează ca un template dirijînd din punct de vedere steric desfăşurarea procesului şi conducînd la sinteza unor produşi care în absenţa lui nu pot fi uşor obţinuţi.

Unele din aceste reacţii au condus la formarea unor liganzi organici macrociclici, în general sub forma combinaţiilor complexe cu ionul metalic, care funcţionează ca template.

Dintre acestea fac parte şi reacţiile de autocondesare ale *o*-amino-benzaldehidei. În prezenţa ionilor metalici, aceste reacţii conduc la baze Schiff macrociclice deosebit de intersante. Din datele existente se ajunge la concluzia interesantă că numărul unităţilor de *o*-amino-benzaldehidă condensate depinde de natura ionului metalic.

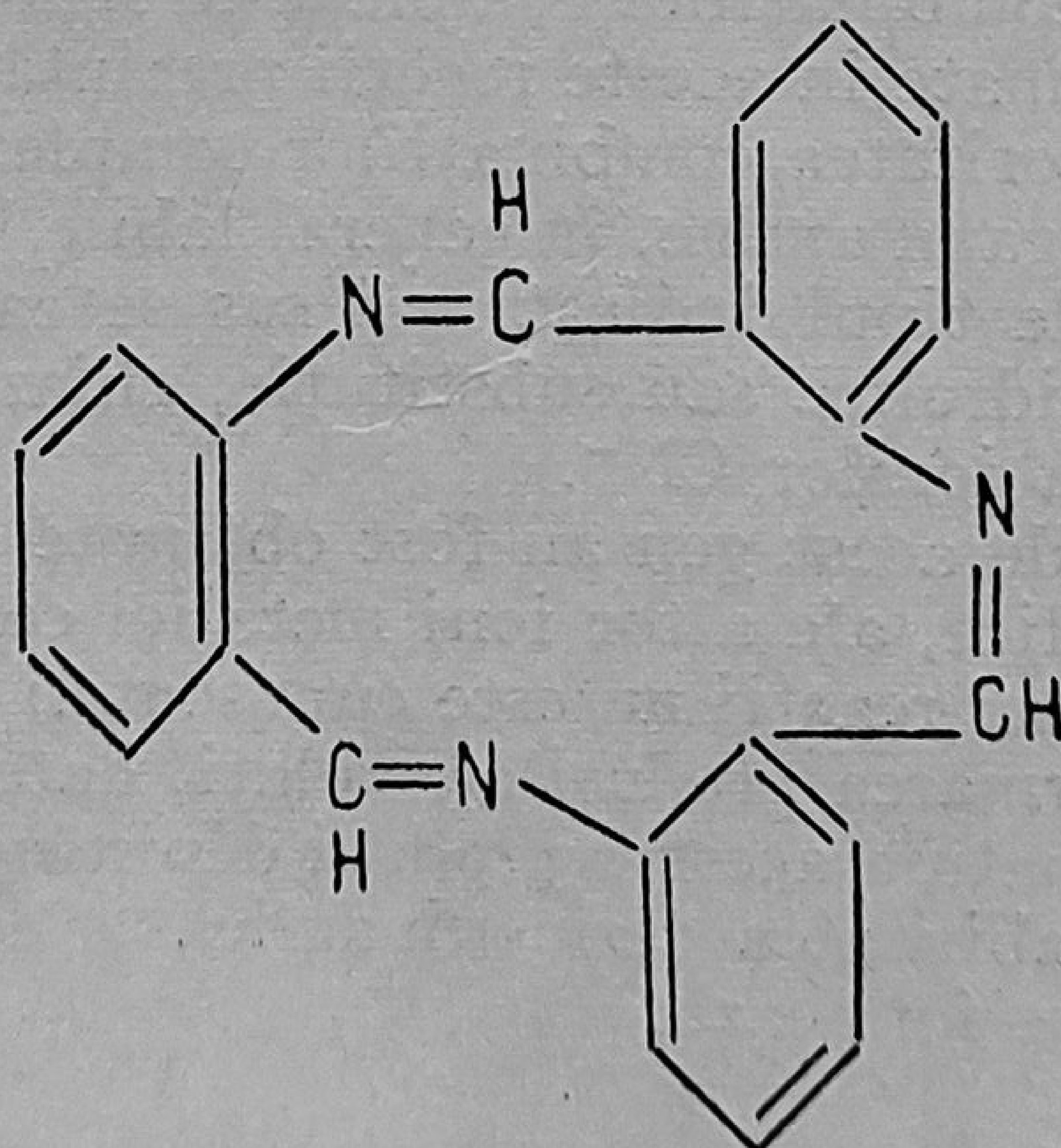
Cercetînd reacţiile de autocondensare ale *o*-amino-benzaldehidei în prezenţa ionilor Cu^{2+}, Ni^{2+} şi Co^{2+}, Melson şi Busch [4] stabilesc că porţiunea

organică a produsului astfel obținut este un tetramer macrociclic închis, care funcționează ca un ligand tetradentat:



Aceste combinații se caracterizează printr-o stabilitate deosebită față de acizi minerali, fiind inerte chiar față de acidul azotic concetrat la fierbere. Combinațiile de acest tip prezintă de asemenea proprietăți magnetice deosebit de interesante.

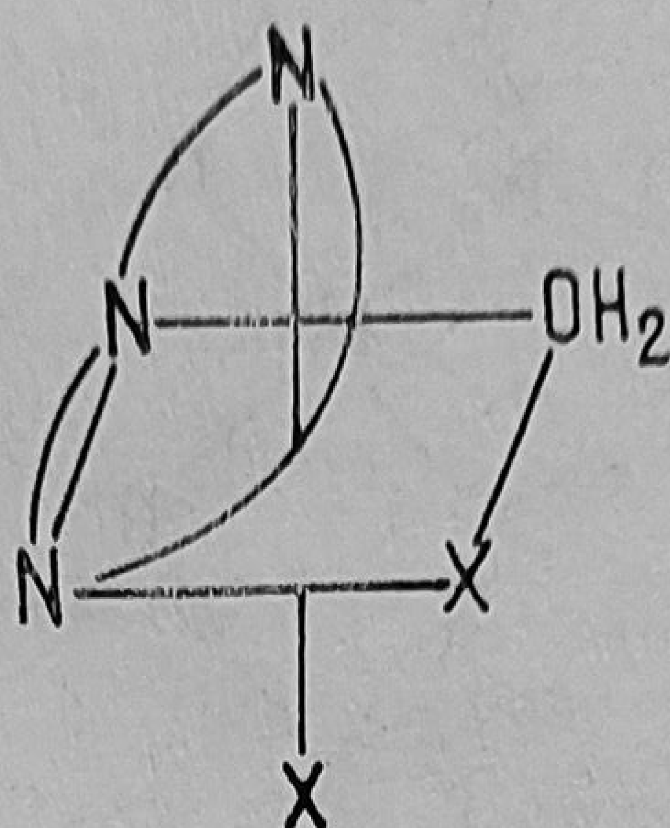
Din reacția de autocondesare a *o*-amino-benzaldehidei în prezența ionilor de nichel, aceiași autori [4] izolează un al doilea produs, caracterizat ca un ligand macrocilic tridentat cu structura:



Cu alte cuvinte în prezența ionilor de Ni^{2+}, reacția de autocondesare a *o*-amino-benzaldehidei coduce la formarea a doi ioni complecşi cationici unul conținînd un ligand macrociclic format prin autocondesarea a patru moli de aldehidă, iar celălalt un ligand format prin autocondensarea a trei moli de aldehidă.

Cu ligandul tridentat au fost izolate combinații aparținînd următoarelor tipuri (TRI reprezintă molecula ligandului tridentat): $[Ni(TRI)(H_2O)X_2]$ şi $[Ni(TRI)(H_2O)_3][B(C_6H_5)_4]_2$ $X = ClO_4^-$, BF_4^-, Br^-, J^-, NO_3^- şi SCN^-.

Pentru toate combinaţiile obţinute, momentele magnetice indică o structură pseudooctaedrică, cu o stare fundamentală triplet. Datele spectrale IR confirmă această structură. Într-un astfel de aranjament, coordinarea ligandului tridentat se realizează pe o faţă a octaedrului cum se reprezintă în figura de mai jos.



Asemănător combinaţiilor conţinînd ligandul macrociclic tetradentat analog, aceste combinaţii sînt foarte stabile faţă de acizii minerali.

Folosind reacţia de condensare template a acetonei cu o amină complexă a metalului Blight şi Curtis [5] au studiat formarea combinaţiilor complexe de cupru şi nichel bivalent cu baze Schiff macrociclice, conform reacţiei:



$$[M\ en_n](ClO_4)_2 + 4CH_3COCH_3 \rightarrow [M(C_{16}H_{32}N_4)](ClO_4)_2 + (n-2)\,en + 4H_2O$$

Datorită asemănării lor cu sisteme biologice importante ca vitamina B_{12} şi hemoglobina, chimia combinaţiilor complexe cu liganzi baze Schiff macrociclice de tipul celor formate în aceste reacţii prezintă un deosebit interes.

Spre deosebire de majoritatea combinaţiilor complexe de nichel şi cupru bivalent, conţinînd ca ligand amine, în general labile la substituţie, combinaţiile cu baze Schiff de tipul indicat mai sus se caracterizează printr-o inerţie neobişnuită la hidroliză sau substituţie, chiar în prezenţa acizilor minerali puternici sau a ionilor CN^-.

Pe baza unor reacţii de acest gen au fost obţinute combinaţii complexe cu baze Schiff macrociclice, ale altor ioni metalici centrali [6].

Deşi mecanismul acestei reacţii nu este cunoscut şi nu sînt stabiliţi factorii care guvernează formarea produşilor izolaţi, datele existente arată că atît randamentul cît şi natura acestor produşi depinde de mărimi ca solubilitatea bazei Schiff, stabilitatea termodinamică a combinaţiei complexe iniţiale şi a celei care se formează.

[1] Thomson, M. C. şi Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3651, (1964); 84, 1762, (1962)
[2] Schrauzer, G. N. *Chem. Ber.* 95, 1438, (1962).
[3] Thierig, D. şi Umland, F. *Angew. Chem.* 74, 388, (1962).
[4] Melson, G. A. şi Busch, D. H. *Proc. Chem. Soc.* (1963), 223.
[5] Blight, Y. M. şi Curtis, N. F. *J. Chem. Soc.* (1962), 1201, 3016
[6] Sadasiyan, N. şi Endicott, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5468, (1966).

Capitolul **16**

COMBINAŢII COMPLEXE POLINUCLEARE

Combinaţiile complexe polinucleare se caracterizează prin faptul că sînt formate din mai multe sfere de coordinare — adică conţin doi sau mai mulţi ioni metalici centrali, — legaţi între ei direct sau prin intermediul unor atomi sau grupe de atomi, care funcţionează ca punţi.

În funcţie de modul în care se realizează legătura între ionii metalici, se pot distinge mai multe categorii de combinaţii complexe polinucleare. O primă categorie se referă la acele combinaţii în care ionii metalici sînt legaţi prin intermediul unor grupe de atomi care funcţionează ca punţi, a doua categorie conţine combinaţiile polinucleare în care ionii centrali sînt legaţi prin intermediul atomilor donori ai unor liganzi coordinaţi, iar a treia grupă se referă la combinaţiile polinucleare care conţin legături metal-metal.

Pe baza acestei clasificări se vor descrie în cele ce urmează cîteva tipuri reprezentative de combinaţii complexe polinucleare.

1. COMBINAŢII COMPLEXE POLINUCLEARE CU PUNŢI

Posibilitatea formării combinaţiilor complexe polinucleare apare atît la combinaţiile hexacoordinate cît şi la cele tetracoordinate.

În cele ce urmează vor fi descrise, în general, combinaţiile polinucleare octaedrice, care, spre deosebire de cele tetracoordinate, prezintă o gamă foarte variată de tipuri de astfel de combinaţii.

În anumite cazuri însă vor fi menţionate şi unele combinaţii polinucleare tetracoordinate.

Clasificarea acestor combinaţii se poate face fie după numărul ionilor metalici centrali, fie după numărul punţilor care leagă aceşti ioni metalici.

Pe baza primului criteriu, combinaţiile complexe polinucleare pot fi împărţite în combinaţii bi-, tri-, tetra- şi în general polinucleare.

După cel de-al doilea criteriu, aceste combinaţii pot fi împărţite în combinaţii complexe polinucleare cu una, două sau trei punţi.

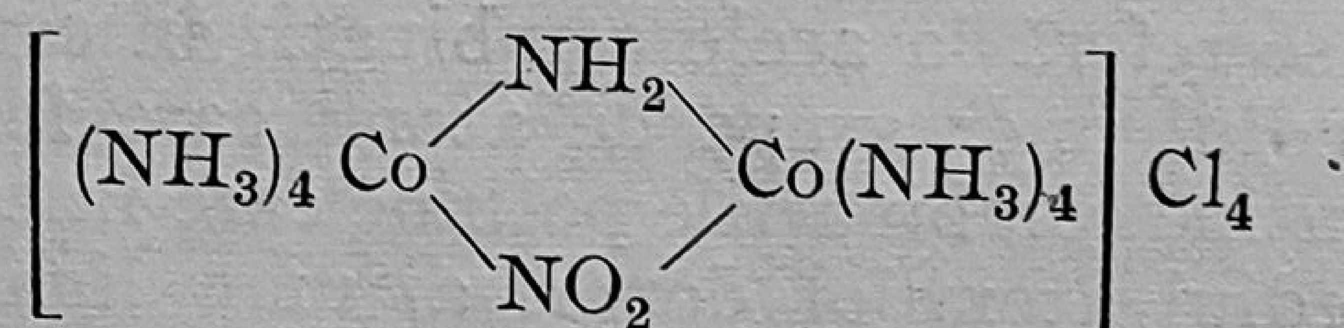
Numărul limitat de posibilităţi din acest punct de vedere se poate explica pe baza modelului octaedric. Astfel, o singură punte corespunde legării celor două octaedre prin intermediul unui vîrf, două punţi corespund unei muchii comune, iar trei punţi unei feţe comune.

Diversitatea mare a combinaţiilor complexe polinucleare de acest tip poate rezulta şi din varietatea de grupări care pot funcţiona ca punte. În mod frecvent, în combinaţiile polinucleare, acest rol poate fi îndeplinit de grupări ca:

$-OH$	(ol)	Cl^-
$-O-$	(oxo)	CH_3COO^-
$-O_2-$	(peroxo)	NO_2^-
$-NH_2$	(amino)	SO_4^{2-}
$-NH-$	(imino)	$RCOO^-$

Denumirea combinaţiilor polinucleare se face, în general, după aceleaşi reguli ca şi pentru combinaţiile mononucleare, cu deosebirea că în aceste cazuri trebuie indicate grupările din punte, ceea ce se realizează prin folosirea literei greceşti μ, înaintea denumirii acestei grupări.

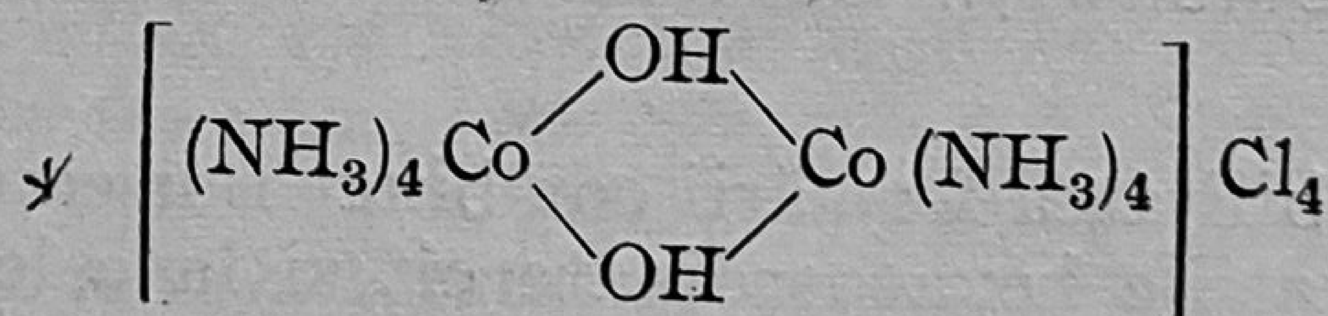
Astfel, de exemplu, combinaţia:



se citeşte: clorura octamin μ-amino, μ-nitro dicobalt (III).

În cazurile în care, gruparea care funcţionează drept punte, are o denumire specială, faţă de denumirea pe care aceasta o are în combinaţiile în care funcţionează ca ligand obişnuit, indicele μ poate fi omis. De exemplu, gruparea OH, hidroxo cînd funcţionează ca ligand monodentat, devine grupare „ol'' cînd leagă doi ioni metalici centrali.

Astfel combinaţia:



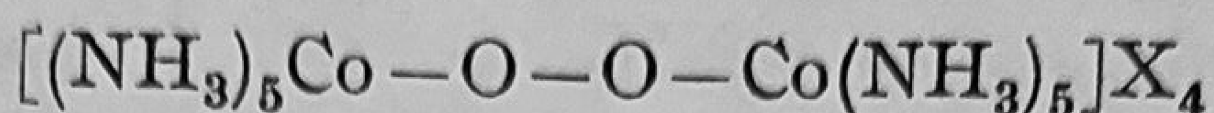
se citeşte clorura octamin-diol-dicobalt (III).

Funcţiunea de punte a grupării OH afectează într-o măsură considerabilă proprietăţile acesteia şi în consecinţă proprietăţile combinaţiilor respective. Astfel datorită caracterului coordinativ nesaturat al grupării OH „hidroxo", aceasta poate adiţiona un ion de hidrogen, ceea ce determină un caracter alcalin pentru soluţiile acestor combinaţii. Dimpotrivă caracterul coordinativ saturat al grupării „ol" explică caracterul neutru al soluţiilor combinaţiilor polinucleare.

În cele ce urmează, vor fi descrise, cîteva dintre cele mai reprezentative combinaţii complexe polinucleare aparţinînd diverselor tipuri menţionate mai sus.

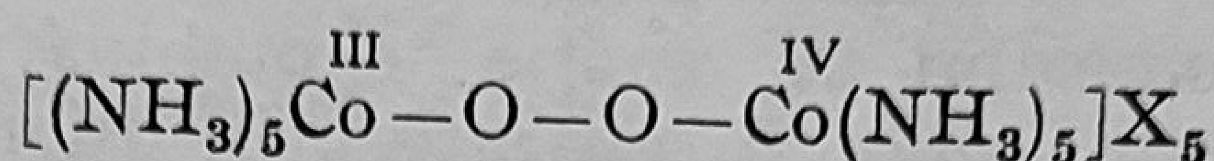
a. COMBINAȚII COMPLEXE BINUCLEARE

Din această categorie pot fi menționate combinațiile:



$$[(NH_3)_5Co-O-O-Co(NH_3)_5]X_4$$

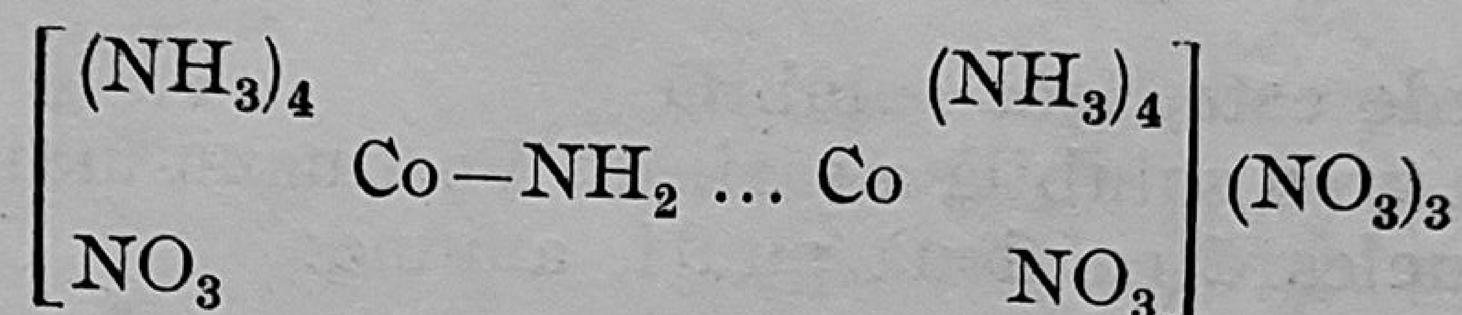
care se obțin ca prim produs la oxidarea soluțiilor apoase amoniacale ale sărurilor de cobalt bivalent cu oxigenul din aer. Altă combinație polinucleară care se obține în aceeași reacție de oxidare este:

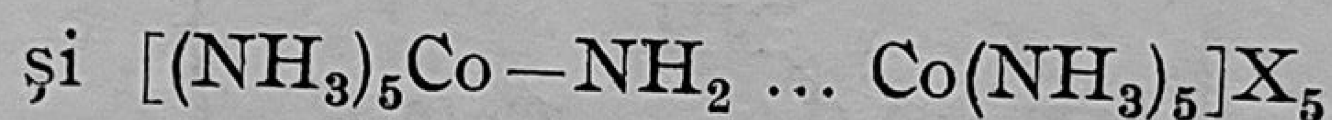


$$[(NH_3)_5\overset{III}{Co}-O-O-\overset{IV}{Co}(NH_3)_5]X_5$$

în care, ionul complex are aceeași compoziție ca și în prima, dar are o sarcină diferită de acesta, indicînd prezența unui ion metalic central tetravalent.

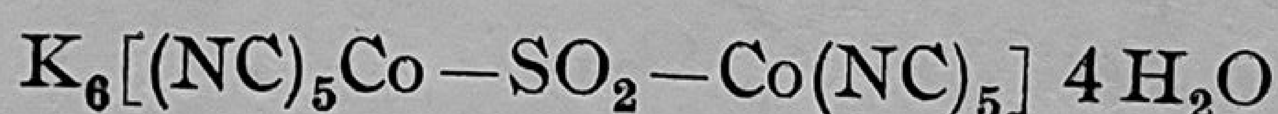
Alte combinații polinucleare de același tip sînt acelea care au în punte grupare amino ca, de exemplu:



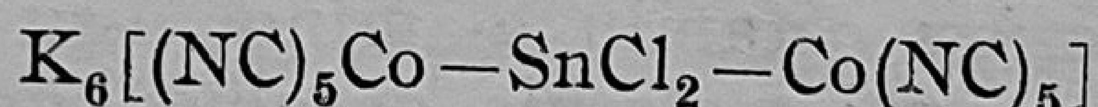


$$\text{și } [(NH_3)_5Co-NH_2 \ldots Co(NH_3)_5]X_5$$

Din aceeași categorie fac parte și combinațiile:



$$K_6[(NC)_5Co-SO_2-Co(NC)_5]\ 4\,H_2O$$

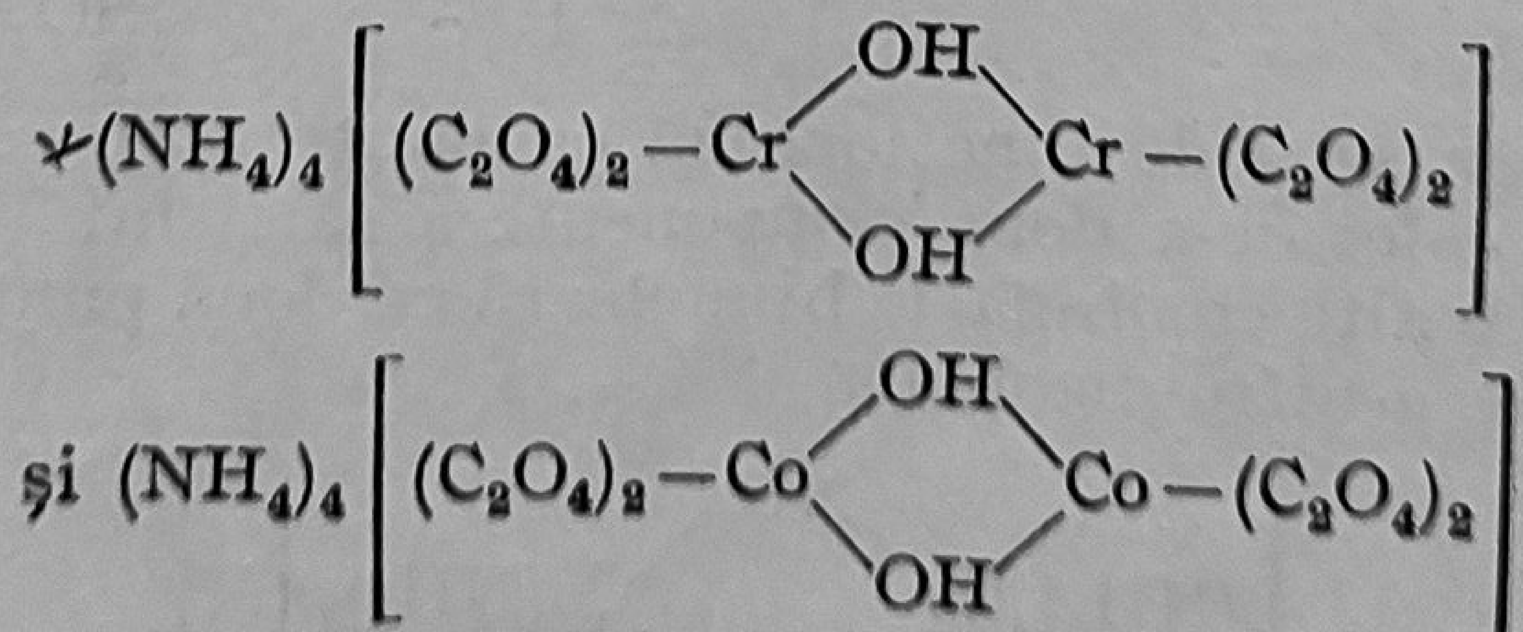


$$K_6[(NC)_5Co-SnCl_2-Co(NC)_5]$$

obținute de Vlcek și Basolo [1] prin reacția ionului $Co(CN)_5^{3-}$ cu SO_2, respectiv $SnCl_2$, în care drept punte funcționează grupări mai puțin obișnuite.

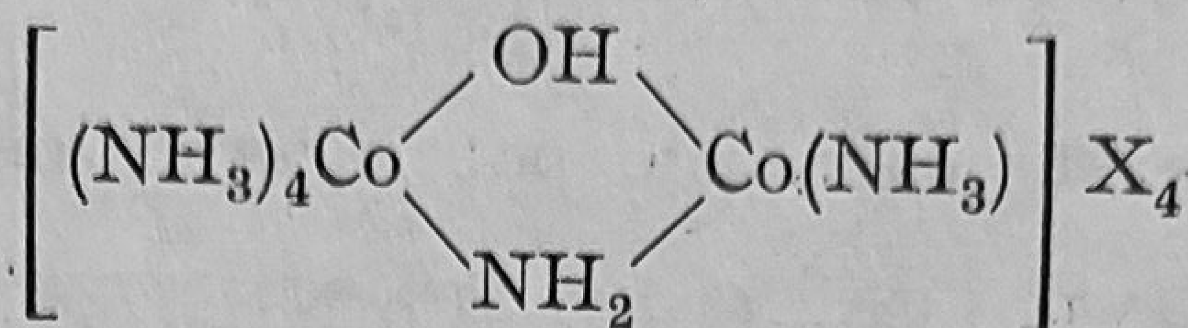
După cum se vede în ultima combinație se realizează în același timp și legături metal-metal.

Combinații complexe binucleare cu două punți. Din această categorie se cunosc un număr mare de combinații atît cu punți identice cît și cu punți diferite. Din prima grupă pot fi menționate combinațiile



în care ionul complex este de tip anionic.

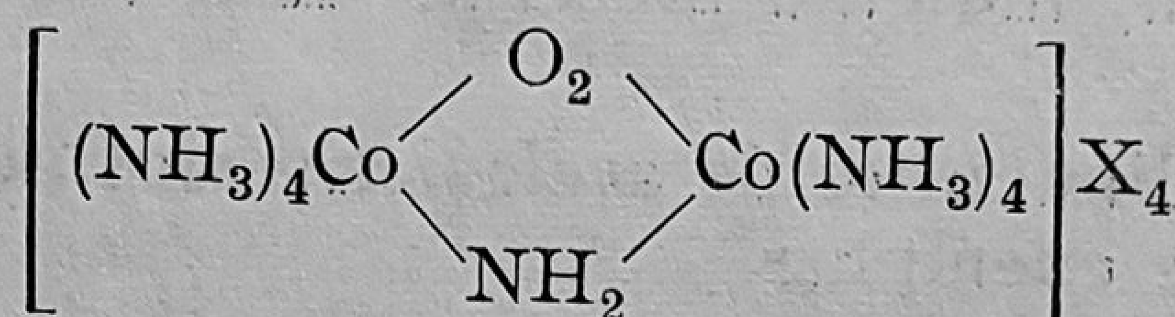
O combinaţie complexă polinucleară cu două punţi diferite este



al cărei sulfat — de culoare roşie — reprezintă componenta principală a aşa-zisei „sarea lui Vortmann". Această sare se obţine prin neutralizarea cu acid sulfuric diluat — în anumite condiţii — a unei soluţii amoniacale de azotat de cobalt, oxidată cu oxigenul din aer.

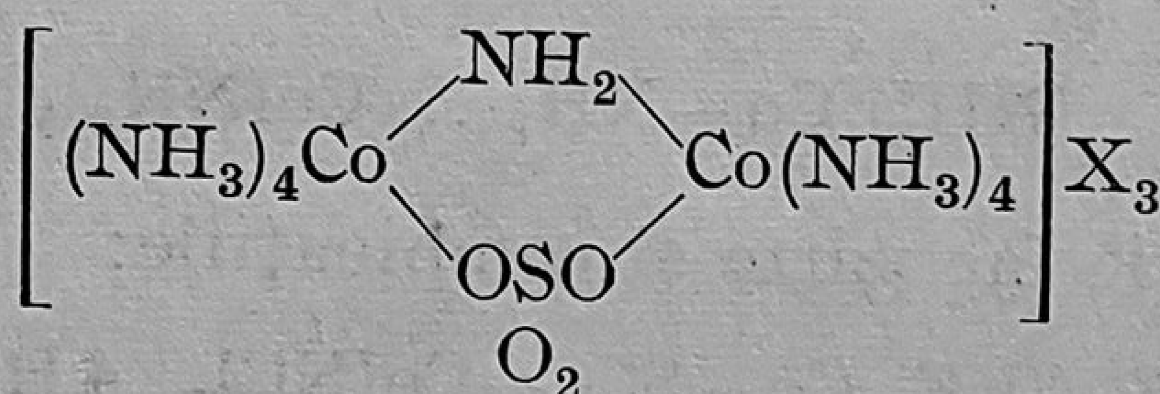
Componentele produsului de reacţie — combinaţii complexe binucleare cu două punţi diferite — pot fi separate prin diferenţă de solubilitate.

Spre deosebire de combinaţia de culoare roşie menţionată mai sus, greu solubilă, a doua componentă a acestei sări:

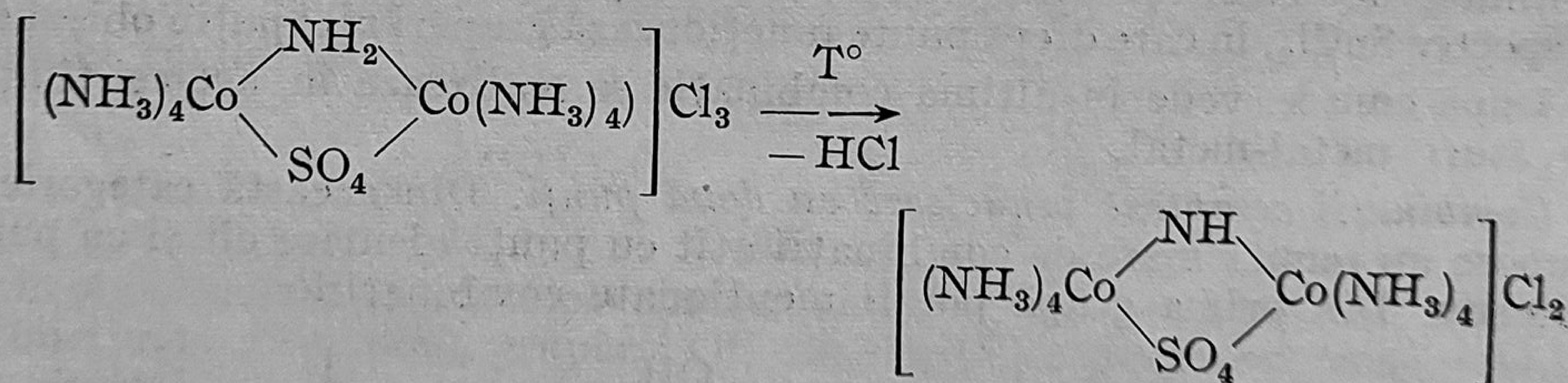


de culoare verde este uşor solubilă.

Componenta greu solubilă a sării lui Vortmann mai conţine o combinaţie complexă binucleară cu două punţi, anume:

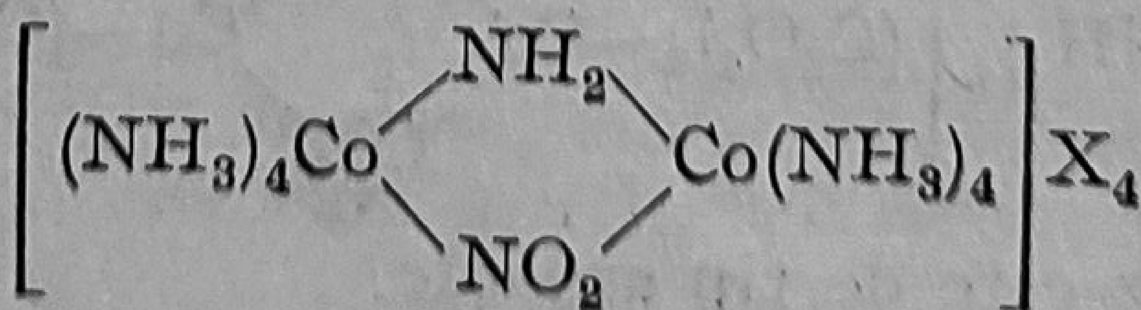


Dacă se încălzeşte clorura octamin μ-amino, μ-sulfato-dicobalt, se formează — prin eliminarea unei molecule de acid clorhidric — combinaţia μ-imino, μ-sulfato corespunzătoare, conform reacţiei:



în care după cum se vede funcţionează ca punte gruparea imino —NH—.

Prin tratarea celei de-a doua componente a sării lui Vortmann cu acid azotos se obţine o altă combinaţie binucleară cu două punţi, şi anume sarea octamin μ-amino, μ-nitro-dicobalt:



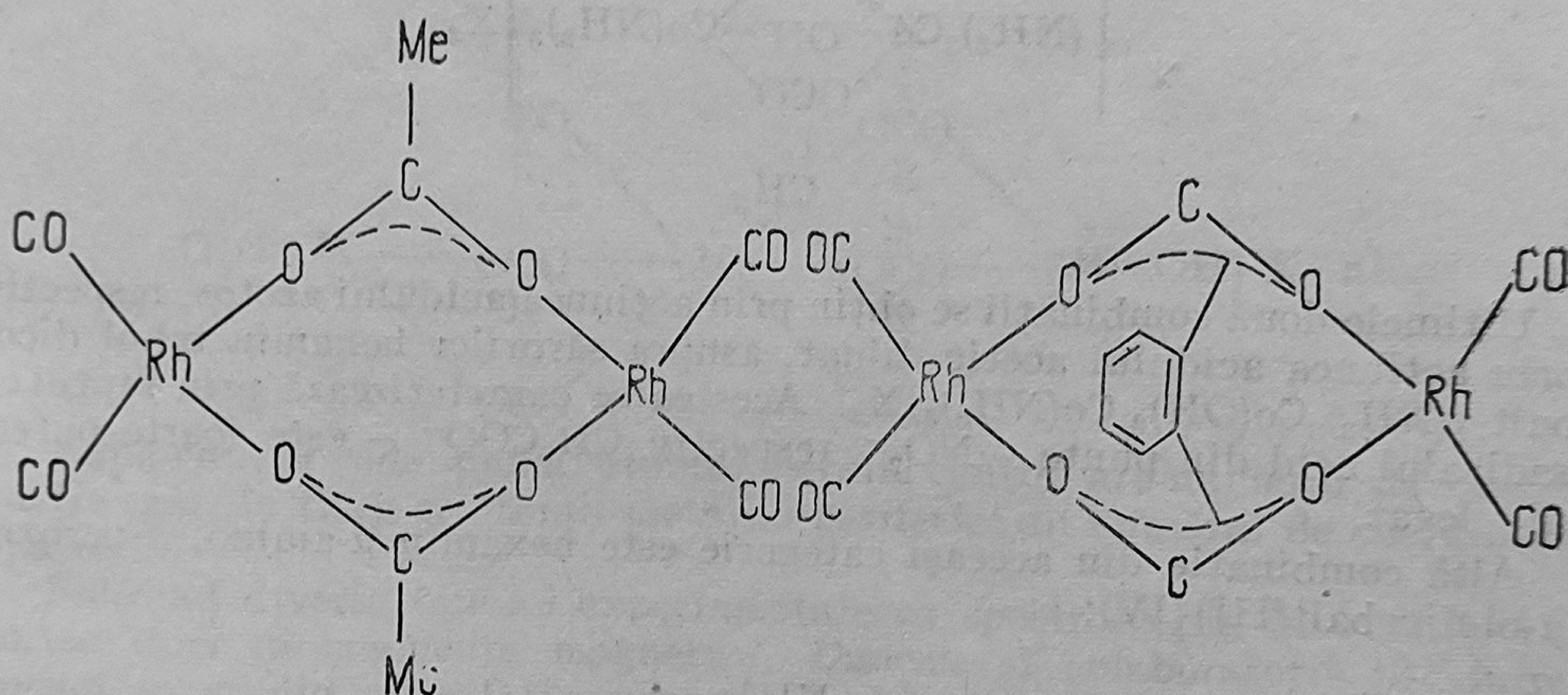
În această combinaţie, gruparea nitro este aşa de puternic legată, încît acidul azotos nu este pus în libertate nici la tratare cu acid clorhidric concentrat.

Se cunosc, de asemenea, combinaţii complexe binucleare cu două punţi amino, amino şi acetato ca şi ol şi acetato, ol şi nitro, ol şi peroxo etc.

Deşi structural diferite, combinaţiile cu formula generală $[Rh(CO)_2X]$ se încadrează în categoria combinaţiilor complexe binucleare cu două punţi.

Tratînd soluţia cloro-carbonilului de rodiu în solvenţi organici cu săruri de argint solide, Lawson şi Wilkinson [2] obţin o serie de combinaţii binucleare de forma $[Rh(CO)_2X]_2$, în care grupările în punte sînt grupări carboxilice, azotat, tiocianat şi sulfat.

Combinaţiile obţinute cu acetat şi ftalat de argint, solubile în solvenţi organici, stabile în aer uscat, dar sensibile la umezeală pot fi reprezentate:

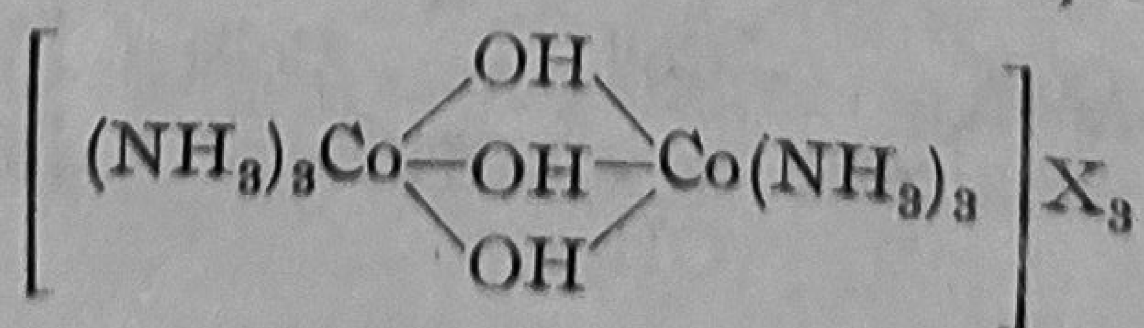


Cu azotatul, sulfatul şi tiocianatul de argint se formează specii binucleare asemănătoare. Pentru nitrato-derivatul seriei, determinările de greutate moleculare ca şi spectrul IR conduc la formularea $[Rh(CO)_2NO_3]_2$, cu punţi nitrat.

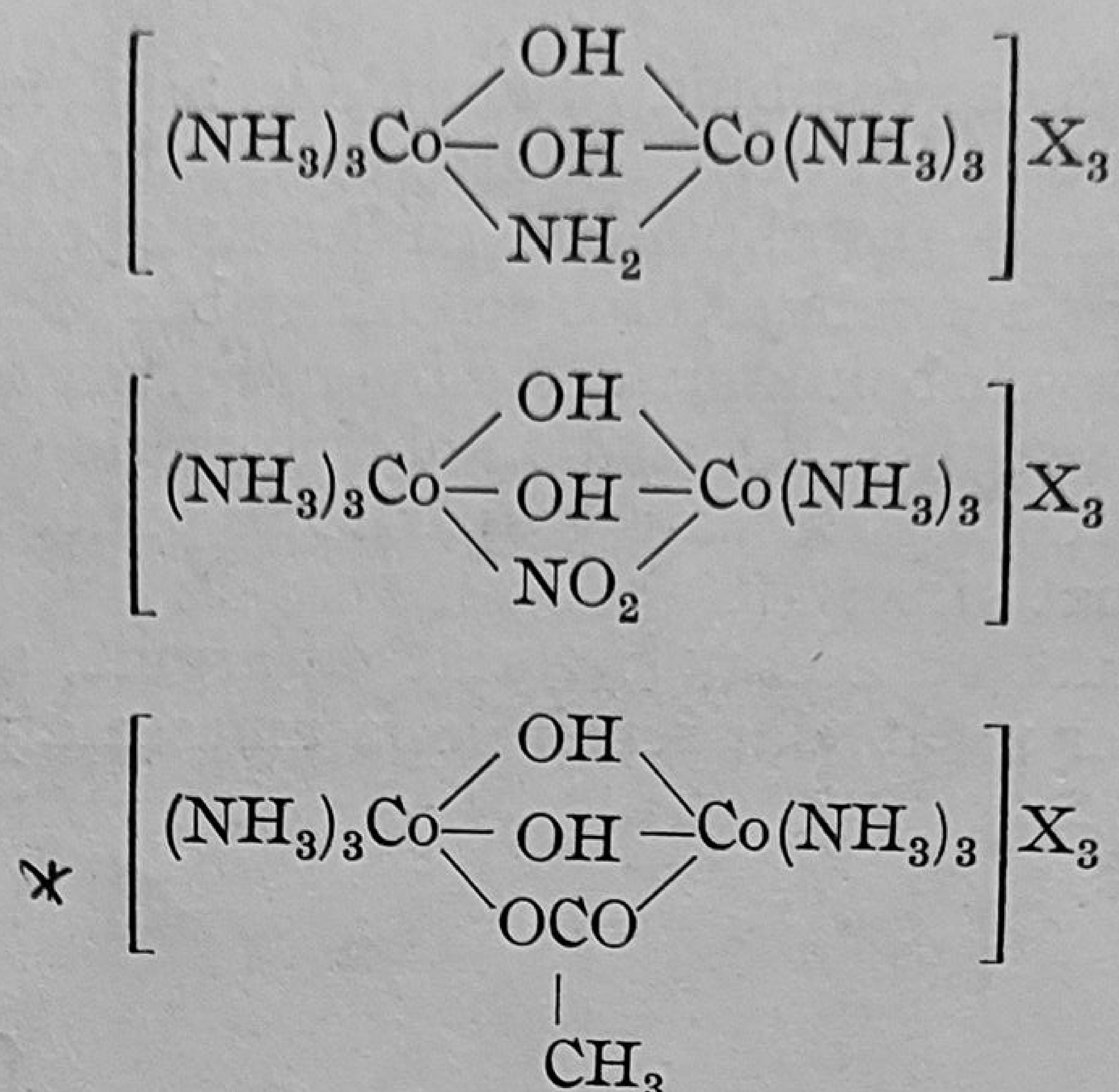
Spectrul IR al sulfato-derivatului nu prezintă benzi caracteristice grupării carbonil în punte, ceea ce indică legarea atomilor metalici centrali prin intermediul grupării SO_4.

În spectrul IR al combinaţiei $[Rh(CO)_2SCN]_2$, pentru care structura de dimer a fost stabilită prin determinarea greutăţii moleculare, se constată prezenţa unei benzi la 2095 cm^{-1}, caracteristică grupării tiocianat legată în punte şi nici o frecvenţă caracteristică grupării carbonil în punte. Aceste date confirmă structura atribuită.

Combinaţii complexe binucleare cu trei punţi. Dintre combinaţiile polinucleare, aparţinînd acestei categorii pot fi menţionate:

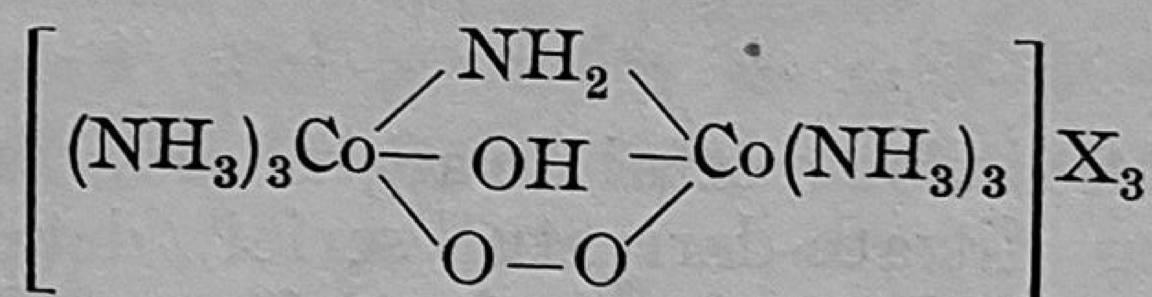


care conţin trei punţi identice, ca şi combinaţiile binucleare cu punţi diferite ca:



Ultimele două combinaţii se obţin prin acţiunea acidului azotos, respectiv prin acţiunea acidului acetic diluat, asupra sărurilor hexamin tri-ol dicobalt $[(NH_3)_3Co(OH)_3\ Co(NH_3)_3]X_3$. Acestea se caracterizează prin faptul că radicalul acid din punte $-NO_2^-$, respectiv CH_3COO^- — este foarte puternic legat.

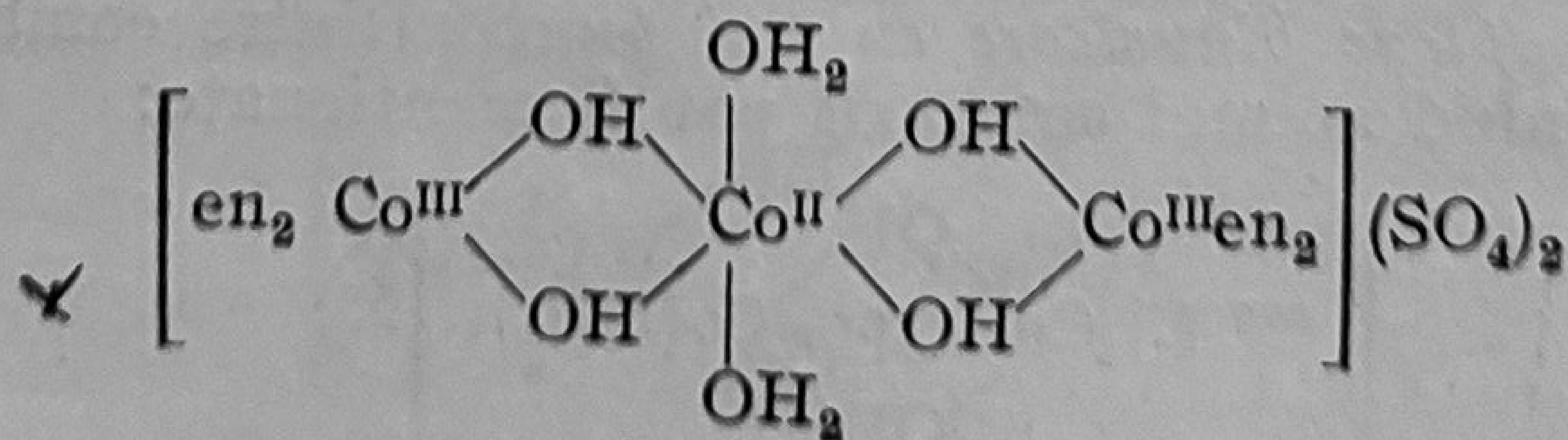
Altă combinaţie din aceeaşi categorie este hexamin μ-amino, μ-peroxo, μ-ol-dicobalt(III) (IV):



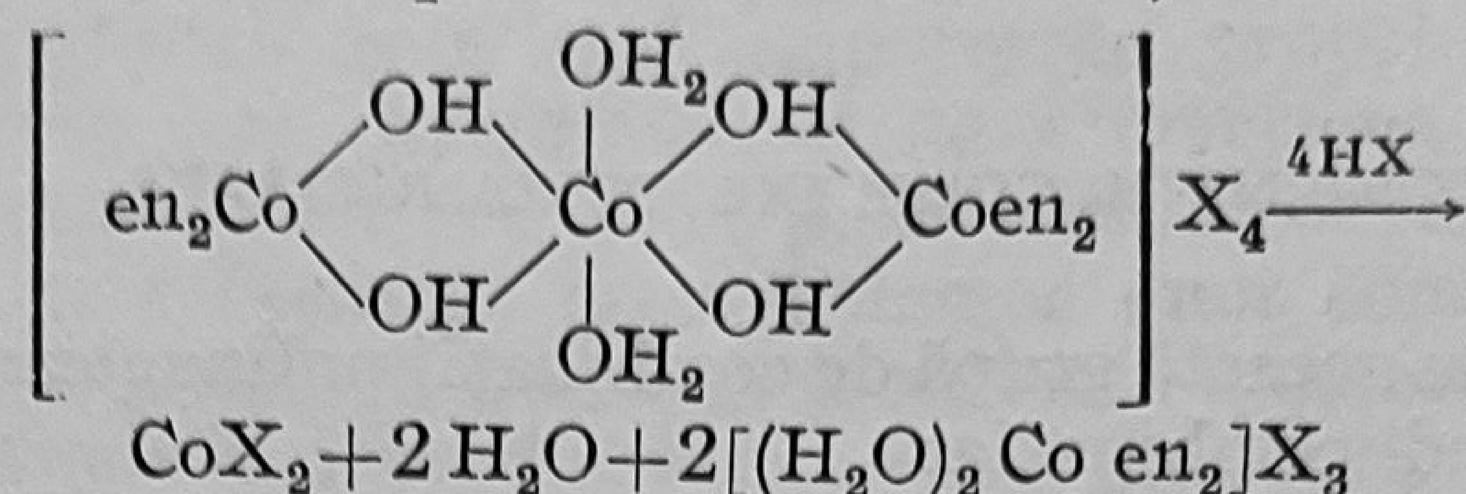
care se caracterizează prin prezenţa în punte a trei grupări diferite.

b. COMBINAŢII COMPLEXE TRINUCLEARE

Din această categorie poate fi menţionată combinaţia trinucleară cu patru punţi:



sulfatul-diacvo,-tetraetilendiamin-tetrolCo (II),Co (III). Acidul clorhidric respectiv bromhidric, descompun această combinație conform reacției:

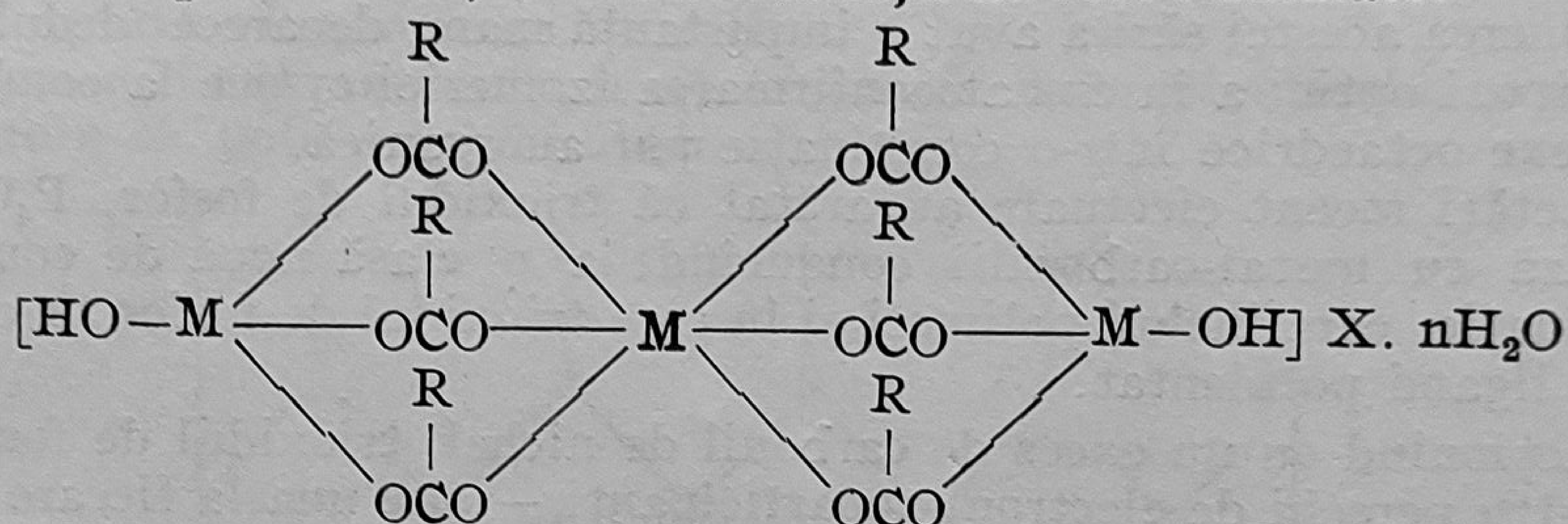


$$CoX_2+2\,H_2O+2[(H_2O)_2\,Co\,en_2]X_3$$

ceea ce confirmă prezența unui ion de cobalt bivalent.

O altă serie de combinații complexe trinucleare sînt acelea care corespund formulei generale $[M_3(RCOO)_6\,(OH)_2]X.\,n\,H_2O$, unde ionul metalic central este fier sau crom sau în combinațiile mixte ambele.

Pe baza comportării lor, aceste combinații au fost formulate:



După cum se vede, numai atomul metalic central are numărul de coordinație șase, în timp ce atomii metalici periferici au numărul de coordinație patru.

Folosind diverse tehnici experimentale ca spectroscopia în vizibil, IR, măsurători de momente magnetice, Duncan și colaboratorii [3] întreprind un studiu sistematic asupra combinațiilor cu formula generală $[Fe_3(RCOO)_6\,(OH)_2)]X.\,n\,H_2O$ (unde $R{=}H$, CH_3, CH_2Cl, CCl_3 și $CH_3{-}CH_2$; $X{=}OH$ sau NO_3) pentru a distinge între cele două structuri stereochimice posibile).

Datele obținute procură, în general, informații foarte limitate privind stereochimia acestor combinații. Nici una din tehnicele folosite nu poate stabili dacă atomii de fier sînt aranjați liniar sau în vîrfurile unui triunghi echilateral.

Într-un aranjament liniar, atomii de fier s-ar găsi în două tipuri diferite de înconjurări, în timp ce în aranjamentul triunghiular toți atomii de fier ar fi echivalenți din acest punct de vedere.

Datorită acestui fapt, spectroscopia Mössbauer reprezintă o metodă indicată pentru atribuirea structurii în această serie de combinații.

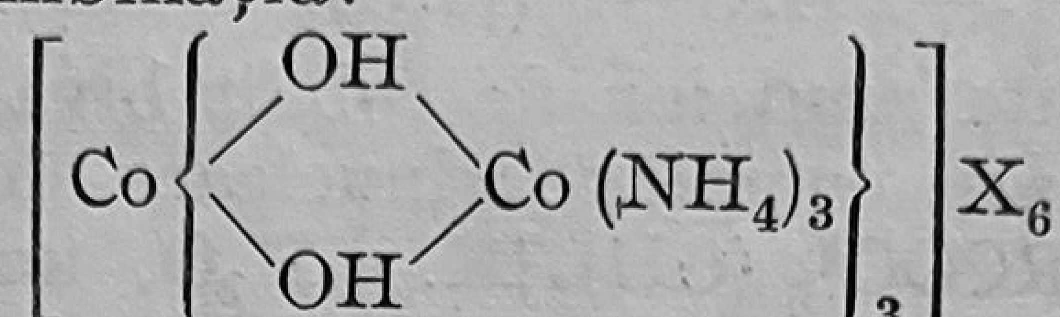
Valorile parametrilor Mössbauer, obținuți pentru aceste combinații, arată că toate sînt foarte asemănătoare din punct de vedere al înconjurării atomilor de fier.

Pe lîngă aceasta, spectrele arată un singur tip de înconjurare pentru atomii de fier, ceea ce conduce la concluzia că aranjarea liniară a acestora este exclusă.

Pe baza unui studiu de raze X, Figgis și Robertson [4] ajung la o concluzie asemănătoare pentru combinația acetato-trinucleară analogă de crom.

c. COMBINAȚII COMPLEXE TETRANUCLEARE

Din această grupă de combinații polinucleare trebuie menționată în primul rînd combinația:

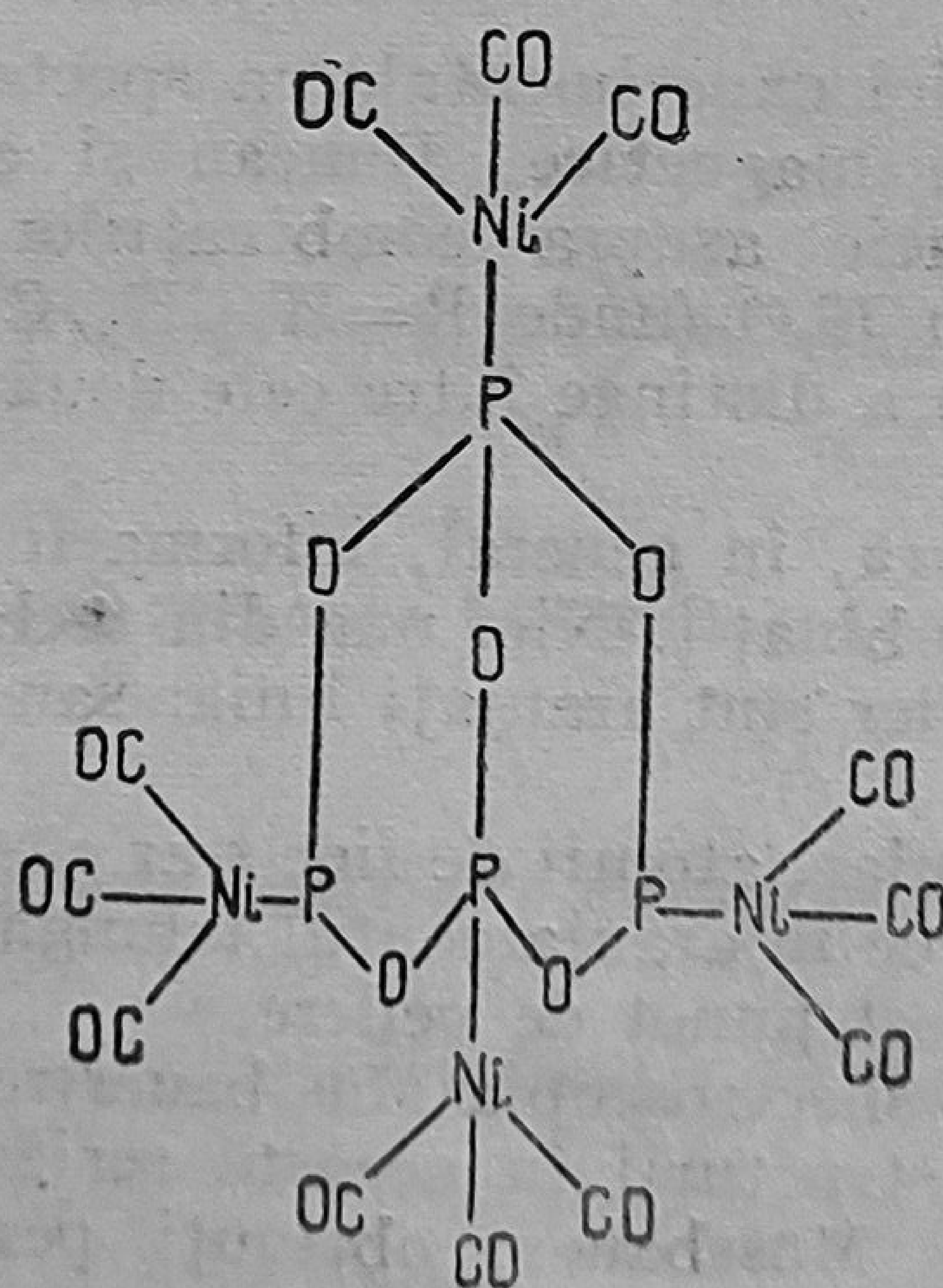


o sare a anionului dodecamin hexoltetracobalt.

Obținerea acestei săr a avut o importanță mare, deoarece dedublarea ei în antipozi optici a însemnat confirmarea izomeriei optice la combinațiile complexe octaedrice într-o combinație pur anorganică.

Cercetări recent efectuate au arătat că trioxidul de fosfor, P_4O_6, reacționează cu metal-carbonilii conducînd la o clasă nouă de compuși de coordinație, care includ polimeri și în care trioxidul de fosfor se comportă ca un ligand polidentat.

Reacționînd cu un exces de carbonil de nichel, trioxidul de fosfor, care are patru perechi de electroni neparticipanți — cîte una la fiecare atom de fosfor — coordinează patru grupe tricarbonil de nichel, conducînd la combinația simetrică cu structură tetraedrică:



Aceasta este considerată ca primul compus de coordinație în care o moleculă conținînd fosfor trivalent funcționează ca ligand tetradentat.

Structura acestei combinații a fost atribuită pe baza măsurătorilor IR, r.m.n., ca și a altor determinări structurale.

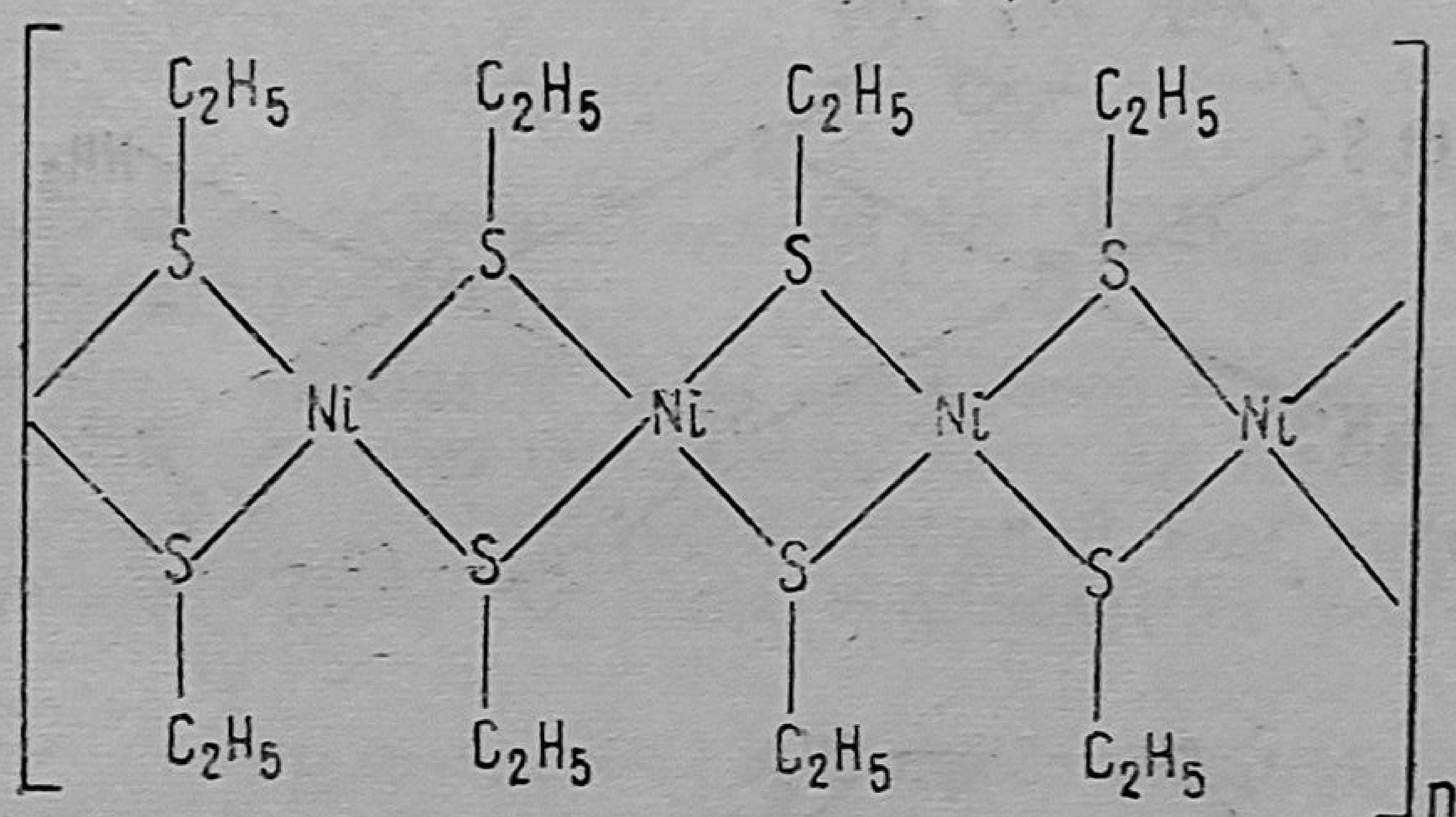
2. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CU PUNȚI DE SULF

Una dintre cele mai importante proprietăți ale grupării mercapto coordinate este capacitatea ei de a reacționa cu ionii metalici pentru a forma combinații complexe polinucleare conținînd punți de sulf. Această tendință este ilustrată prin obținerea unor combinații, complexe polinucleare, în care gruparea mercapto coordinată funcționează drept punte.

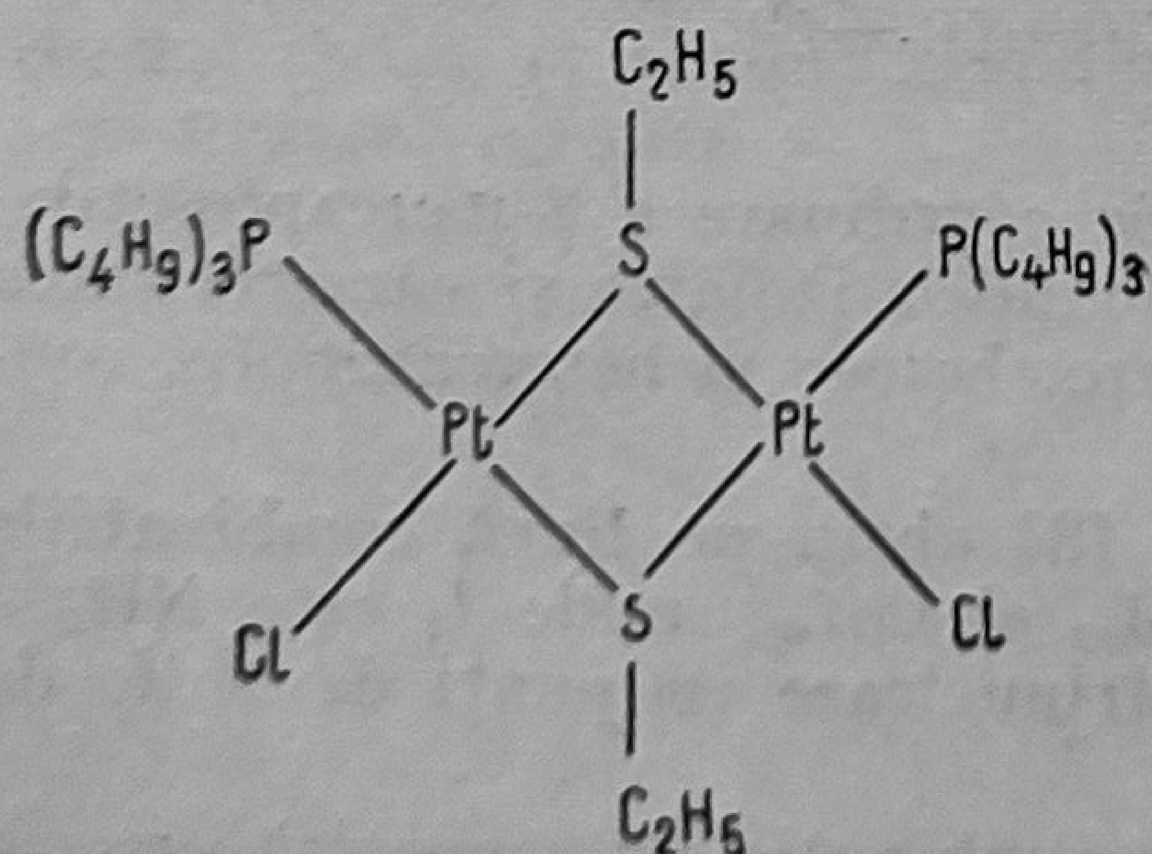
Cercetările efectuate în acest domeniu au stabilit că, liganzii de tipul RS^- formează ușor combinații complexe, în care doi sau mai mulți ioni metalici sînt legați prin punți de sulf.

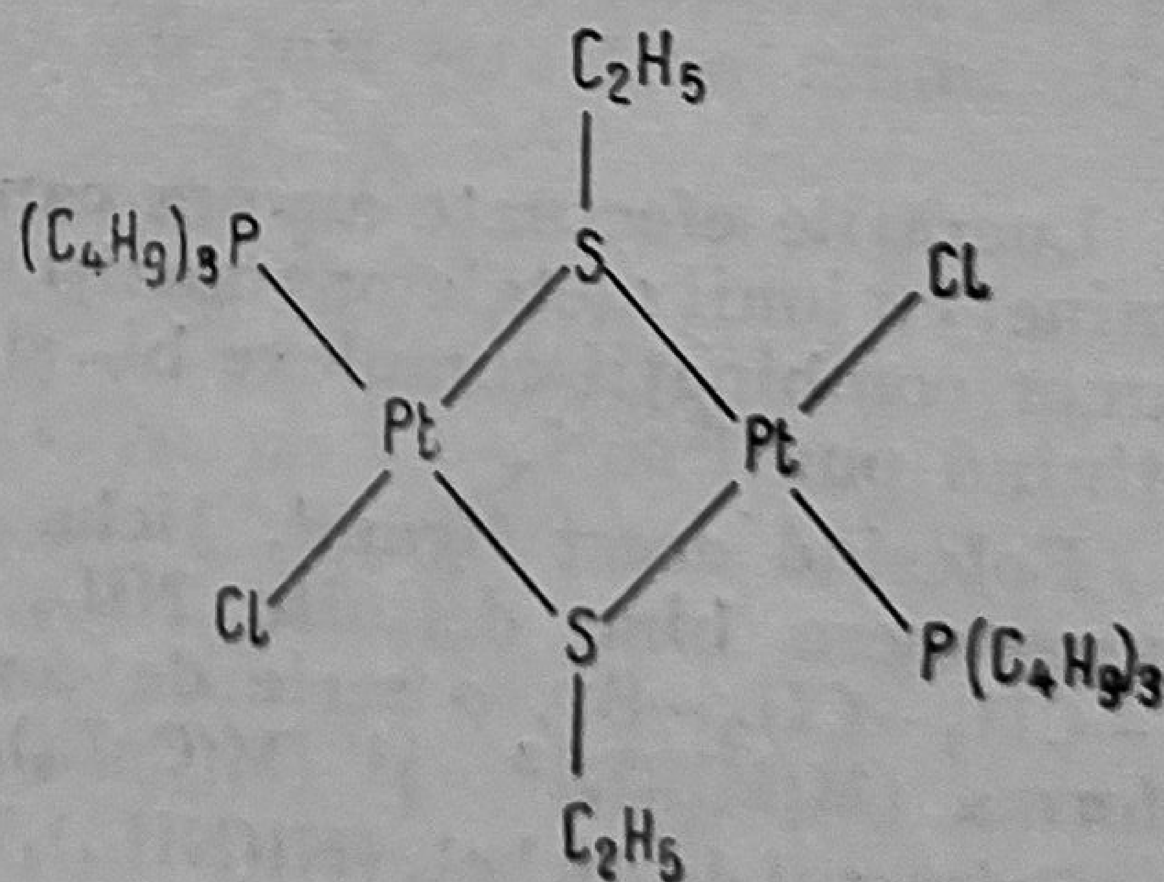
Combinații de acest tip, care se mențin și în soluție apoasă se obțin, în general, de la un ion metalic, cu nivel electronic *d* ocupat sau aproape ocupat, deci cu electroni disponibili pentru formarea de legături cu orbitalele 3*d* vacante ale atomului de sulf.

Astfel, cu etil mercaptanul, nichelul formează o combinație diamagnetică, cu structura de polimer, indicată mai jos [5].



Dacă pe lîngă etilmercaptan la obținerea acestor combinații se folosesc și alți liganzi cu capacitate de coordinare mare ca fosfine terțiare, poate fi evitată formarea produșilor polimeri, chiar în condițiile în care se realizează punți de sulf. Pe această cale, Chatt și Hart [6] au reușit să izoleze modificațiile cis și trans ale combinației $[Pt_2(P(C_4H_9)_3)_2(SC_2H_5)_2Cl_2]$ cu structurile indicate mai jos:

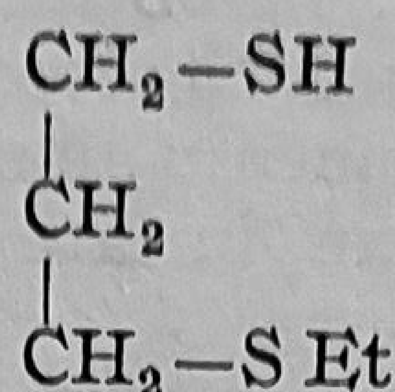




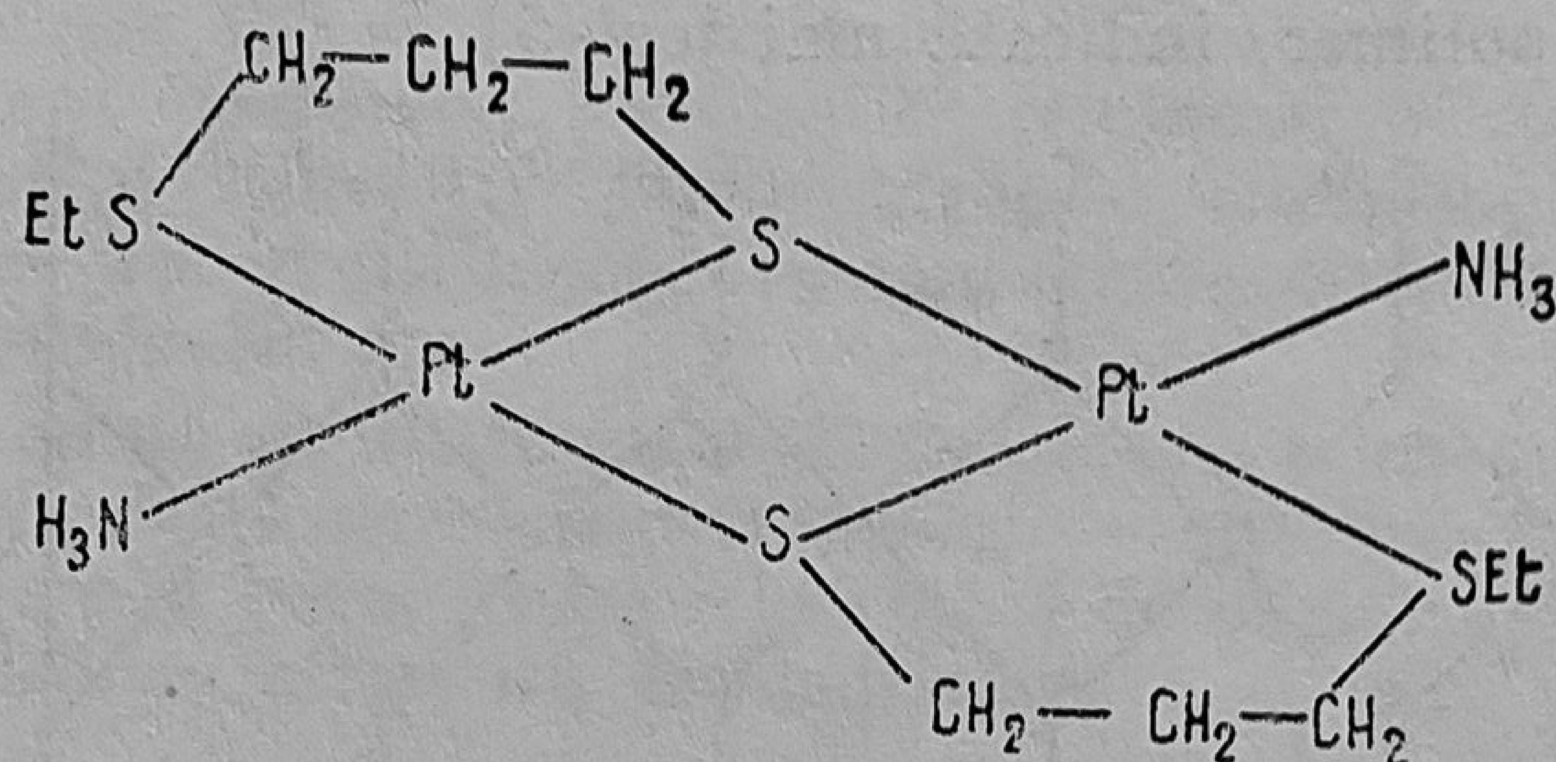
ca și alte combinații asemănătoare.

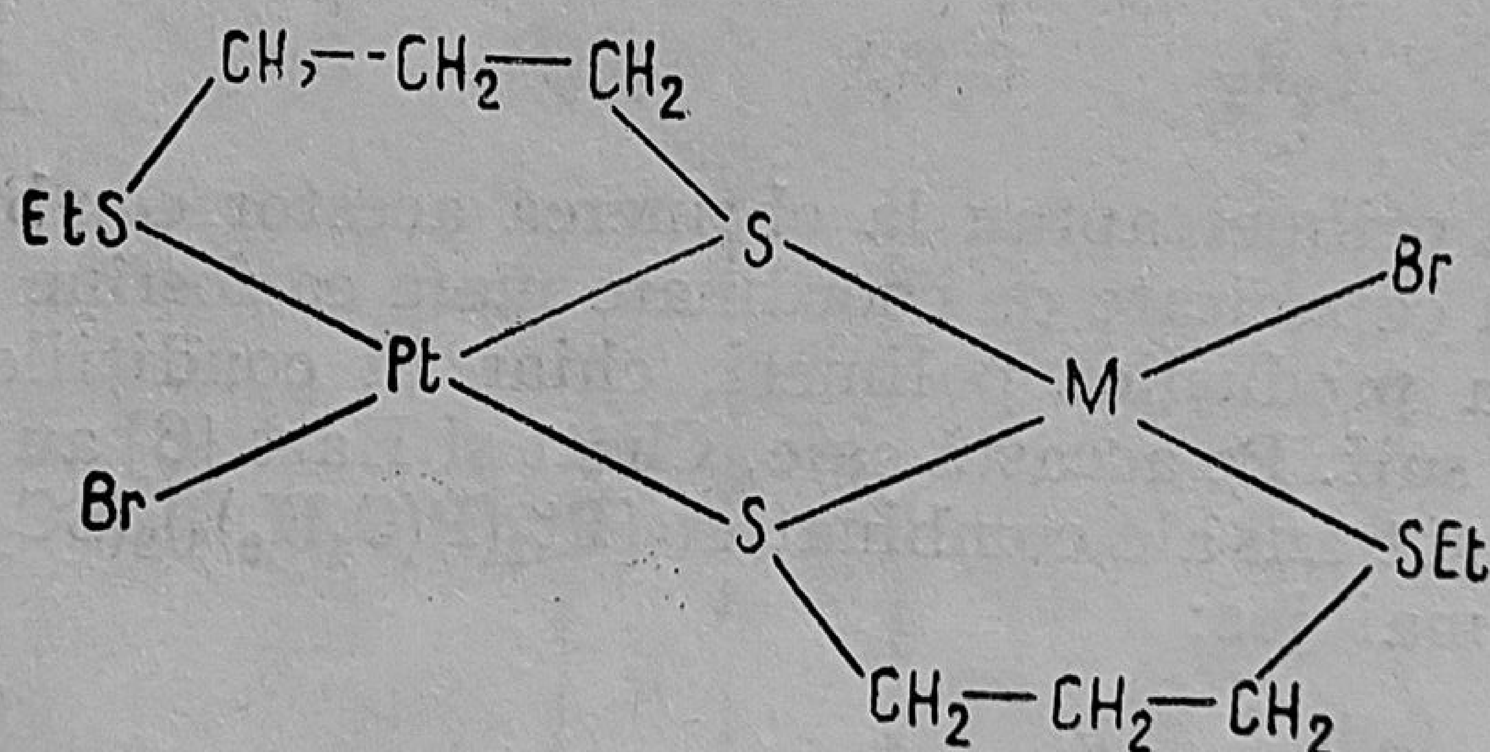
Combinaţii complexe polinucleare, cu structură asemănătoare, adică o legare în punte limitată, au fost obţinute, de asemenea, prin folosirea unor liganzi bidentaţi, care pe lîngă gruparea mercapto, mai conţin un atom donor puternic.

Folosind ca ligand 3-etiltiopropan-1-tiol:



Livingston [7] a reuşit să obţină combinaţii binucleare cu punţi de sulf conţinînd ca atom central platină sau atomi metalici diferiţi, cu structurile indicate mai jos:





Lucrările efectuate asupra capacităţii de coordinare a β-mercapto-etilaminei cu ionii metalelor tranziţionale au condus la izolarea şi caracterizarea unor combinaţii complexe bi- şi trinucleare, homeo şi heteroatomice, conţinînd punţi sulf.

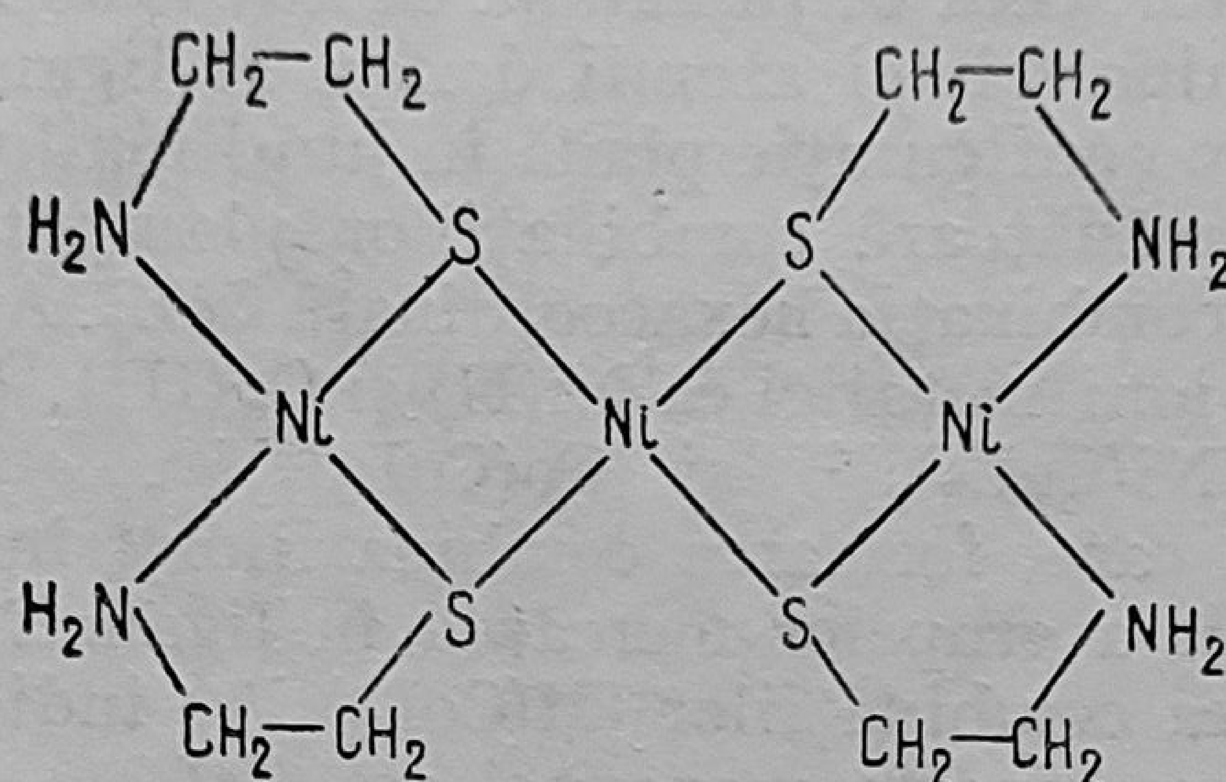
Folosind acest ligand, Jicha şi Busch [8] obţin pe lîngă combinaţiile monomere bine definite NiL_2, PdL_2 CoL_2 şi CoL_3, unde L este $NH_2-CH_2-CH_2-S^-$, o serie de combinaţii trinucleare cu punţi de sulf, de forma $[M(ML_2)_2]^{2+}$ şi $[M(CoL_3)_2]^{2+}$.

Trimerul de nichel, $[Ni(NiL_2)_2]^{2+}$, este o combinaţie diamagnetică, ceea ce arată că toţi atomii de nichel se găsesc într-o înconjurare plană. Această

combinaţie se poate obţine fie prin reacţia directă între ligand şi o sare a ionului metalic, fie prin solubilizarea combinaţiei NiL_2 cu clorură de nichel.

Formarea acestui trimer, adică legarea celui de-al treilea ion de nichel, se poate explica pe baza proprietăţilor donoare ale atomilor de sulf coordinaţi, ai celor două molecule cis-NiL_2.

Reacţia de obţinere a acestei combinaţii, ca şi proprietăţile ei generale permit atribuirea următoarei structuri:

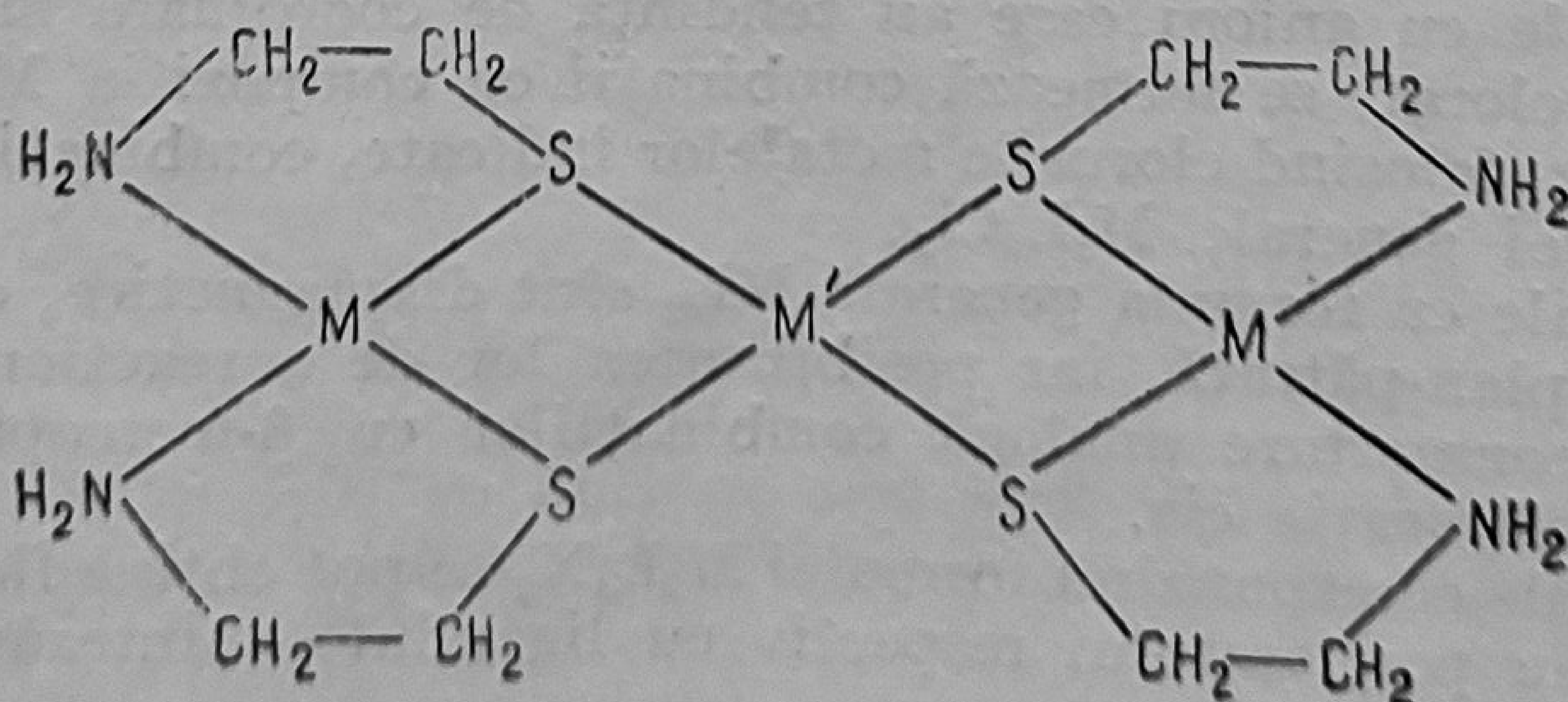


Combinaţii complexe trinucleare de acelaşi tip $[M(ML_2)_2]^{2+}$ au fost obţinute şi cu alţi ioni metalici centrali.

Obţinerea acestor combinaţii prin solubilizarea speciilor neutre ML_2 cu soluţii apoase ale sărurilor metalice prezintă un interes deosebit, deoarece permite prepararea combinaţiilor conţinînd ioni metalici diferiţi în poziţii bine definite, adică obţinerea combinaţiilor polinucleare heterometalice.

Pe această cale, autorii menţionaţi mai sus au reuşit să obţină un număr mare de combinaţii trinucleare heteroatomice de forma generală $[M'(ML_2)_2]^{2+}$, în care combinaţia neutră ML_2 funcţionează ca un ligand de chelare faţă de ionul metalic M'. Astfel reacţia între NiL_2 şi soluţii conţinînd săruri ale diverselor metale conduce la combinaţii cu formula generală $[M(NiL_2)_2]^{n+}$, unde M=Cu(I), Cu(II), Pd(II), Pt(II) şi Cd(II). Cu soluţia unei sări de nichel, PdL_2, formează combinaţia $[Ni(PdL_2)_2]^{2+}$.

Pe baza studiilor spectrofotometrice, magnetice şi a măsurătorilor de conductibilitate, acestor combinaţii li s-a atribuit structura trinucleară, reprezentată mai jos:



Momentele magnetice determinate pentru aceste combinaţii au arătat că ionul Ni^{2+} este în mod invariabil diamagnetic, independent de locul pe care-l ocupă în structura ionului complex respectiv.

Astfel combinaţiile:



$$[Pd\{Ni(NH_2CH_2CH_2S)_2\}_2]^{2+}$$



$$[Ni\{Pd(NH_2CH_2CH_2S)_2\}_2]^{2+}$$



$$[Ni\{Ni(NH_2CH_2CH_2S)_2\}_2]^{2+}$$

sînt toate diamagnetice, ceea ce înseamnă că atît atomii donori ai ligandului β-mercaptoetilamina cît şi atomii donori ai ligandului ML_2 — atomi din punte — adoptă o configuraţie plană în jurul ionilor de nichel.

O comportare asemănătoare combinaţiilor plan-pătrate de forma ML_2 a fost observată şi la combinaţia hexacoordinată CoL_3. Aceasta poate funcţiona ca ligand faţă de ioni metalici ca Ni(II) şi Co(III), conducînd la combinaţiile trinucleare $[Ni(CoL_3)_2]^{2+}$ şi $[Co(CoL_3)_2]^{3+}$.

În acelaşi mod în care, formarea combinaţiilor trinucleare $[M(ML_2)_2]^{2+}$ indică o orientare cis a grupelor mercapto în liganzii mononucleari plan-pătraţi ML_2, formarea combinaţiilor $[M(CoL_3)_2]^{n+}$ indică o configuraţie cis sau facială pentru combinaţia mononucleară CoL_3.

Formarea acestor combinaţii polinucleare se explică în acelaşi mod ca şi în cazul combinaţiilor $[M(ML_2)_2]^{2+}$, şi anume prin tendinţa atomilor de sulf coordinaţi în molecula $Co(L_3)$ de a forma punţi, legînd astfel doi ioni metalici. Deoarece fiecare moleculă ML_3 poate forma trei astfel de punţi, atomii de sulf ai celor două molecule CoL_3 pot să ocupe toate cele şase poziţii de coordinare în jurul celui de-al treilea atom de cobalt.

În scopul de a stabili caracteristicile combinaţiilor cu liganzi conţinînd gruparea mercapto, în special posibilitatea de legare în punte şi reactivitatea atomilor de sulf coordinaţi, Wrathall şi Busch [9] prepară o serie de combinaţii asemănătoare celor indicate mai sus, în care ligandul este 2-(2-mercaptoetil)piridina. Molecula acestui ligand este asemănătoare — în ceea ce priveşte atomii donori — β-mercaptoetil-aminei, de care se deosebeşte însă, prin stereochimie, natura atomului de azot şi mărimea ciclurilor chelate pe care le formează.

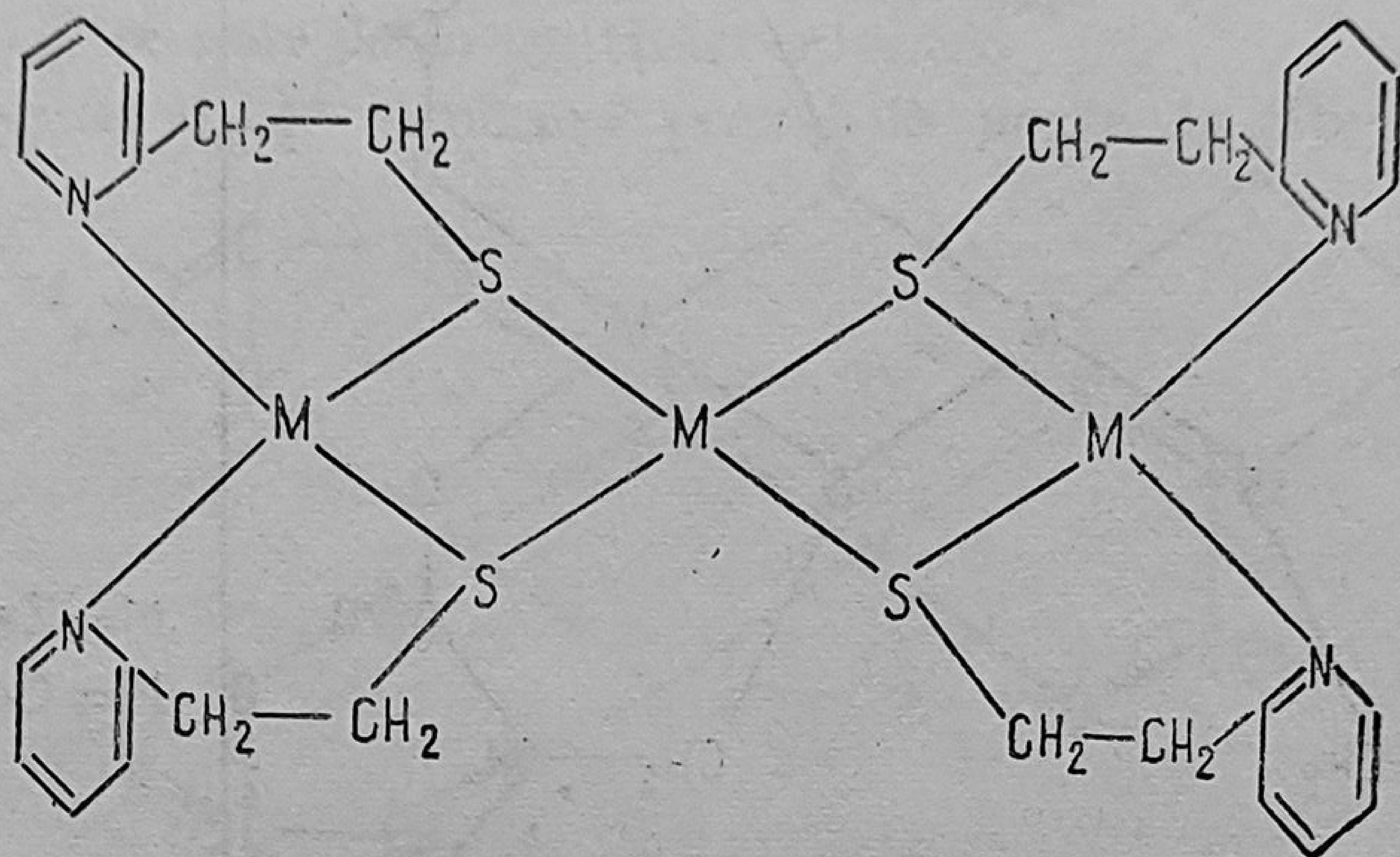
În funcţie de condiţii, 2(2-mercaptoetil)piridina formează cu săruri de Ni(II), Pd(II) şi Pt(II), trei tipuri diferite de combinaţii complexe. Astfel, în soluţie puternic amoniacală se formează combinaţii care corespund formulei generale ML_2 (M=Ni, Pd, Pt), în soluţie neutră folosind săruri ale acestor metale cu anioni care au tendinţă de coordinare mai redusă, ca azotat şi perclorat, se formează combinaţii cu compoziţia $M_3L_4X_2$, iar în soluţii neutre, folosind clorurile metalelor indicate, combinaţiile care corespund formulei generale $M_2L_2Cl_2$.

Combinaţiile cu formula generală ML_2 sînt diamagnetice, ceea ce indică o structură plan-pătrată, iar posibilitatea lor de a reacţiona cu sărurile metalice — comportare analogă combinaţiilor cu β-mercaptoetilamină — indică o configuraţie cis.

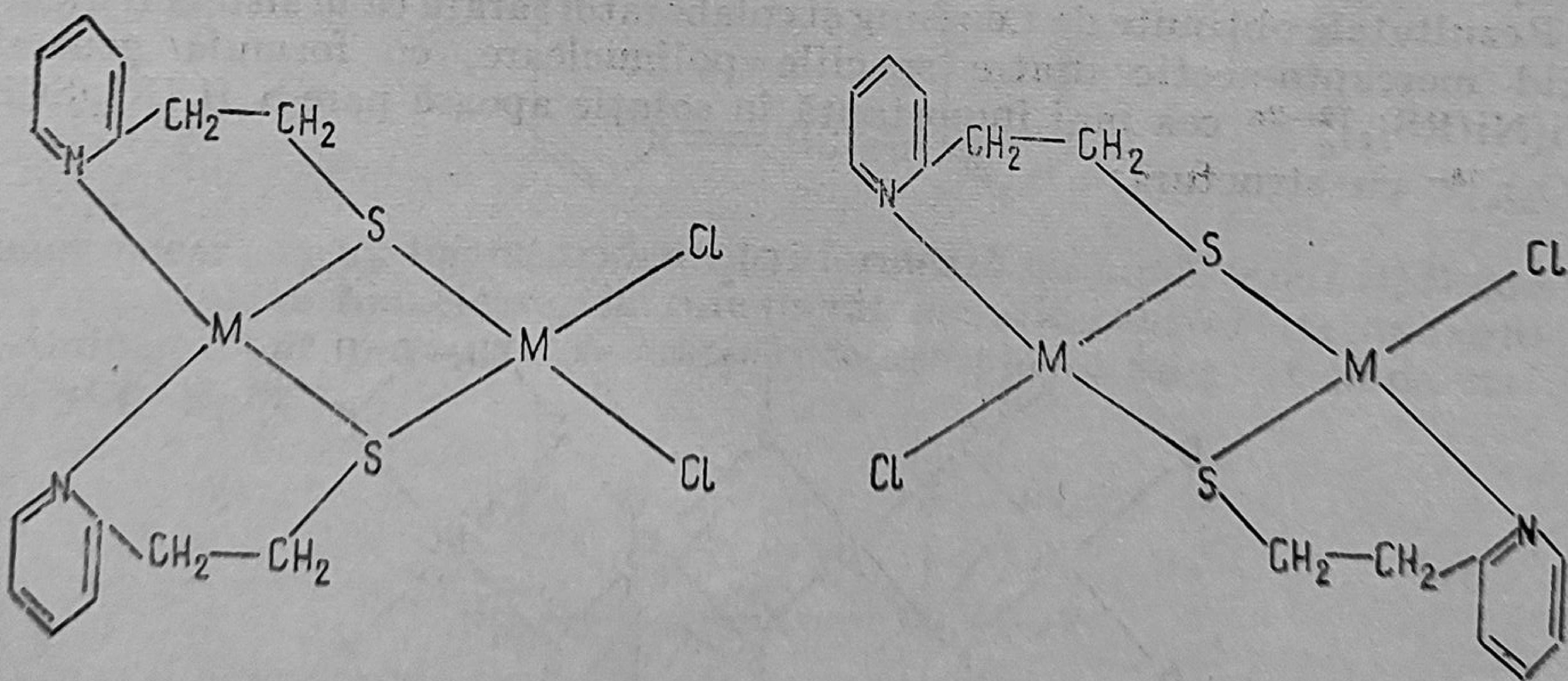
Combinaţiile corespunzînd formulei $M_3L_4X_2$ se pot obţine fie prin reacţia azotatului sau percloratului respectiv cu ligandul — sinteză directă — fie

prin reacţia combinaţiei ML_2 cu sarea simplă respectivă. Pe această cale au fost obţinute combinaţiile de tipul $Ni_3L_4(ClO_4)_2$ ca şi combinaţia mixtă $NiPd_2L_4(ClO_4)_2$.

Proprietăţile acestor combinaţii cum sînt compoziţia, conductibilitatea, susceptibilitatea magnetică, reacţiile de obţinere, arată că sînt analoge combinaţiilor cu β-mercaptoetilamina corespunzătoare, adică sînt combinaţii trinucleare cu punţi sulf de forma:

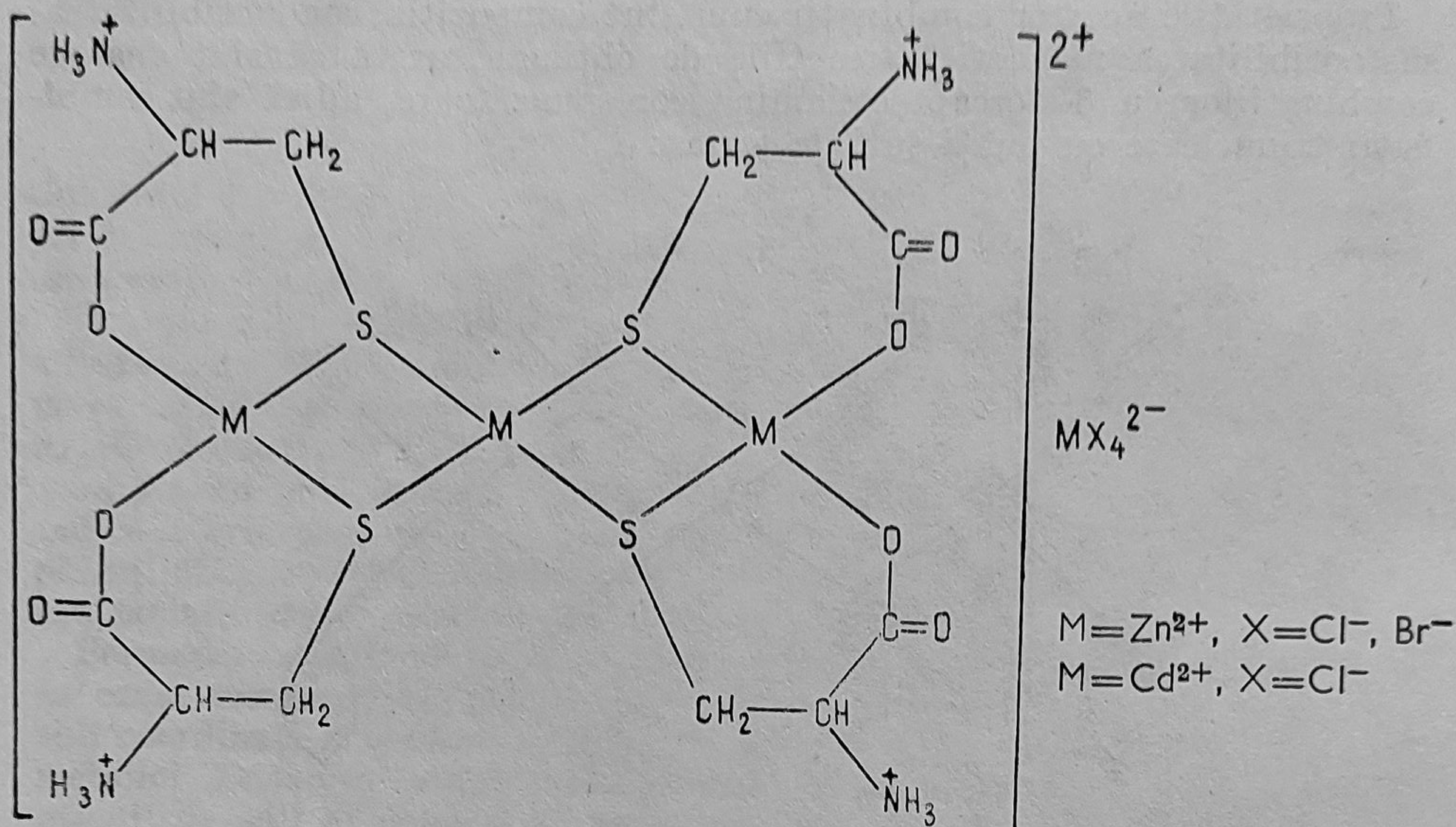


Folosirea halogenurilor în sinteza acestor combinaţii conduce la izolarea unor produşi în care raportul metal:ligand este 1:1 de forma generală $M_2L_2Cl_2$. Deşi pentru aceste combinaţii sînt posibile diferite structuri, reacţiile de alchilare arată că ambii atomi de sulf sînt în punte. Cu toate acestea nu se poate distinge între cele două structuri posibile, indicate mai jos:



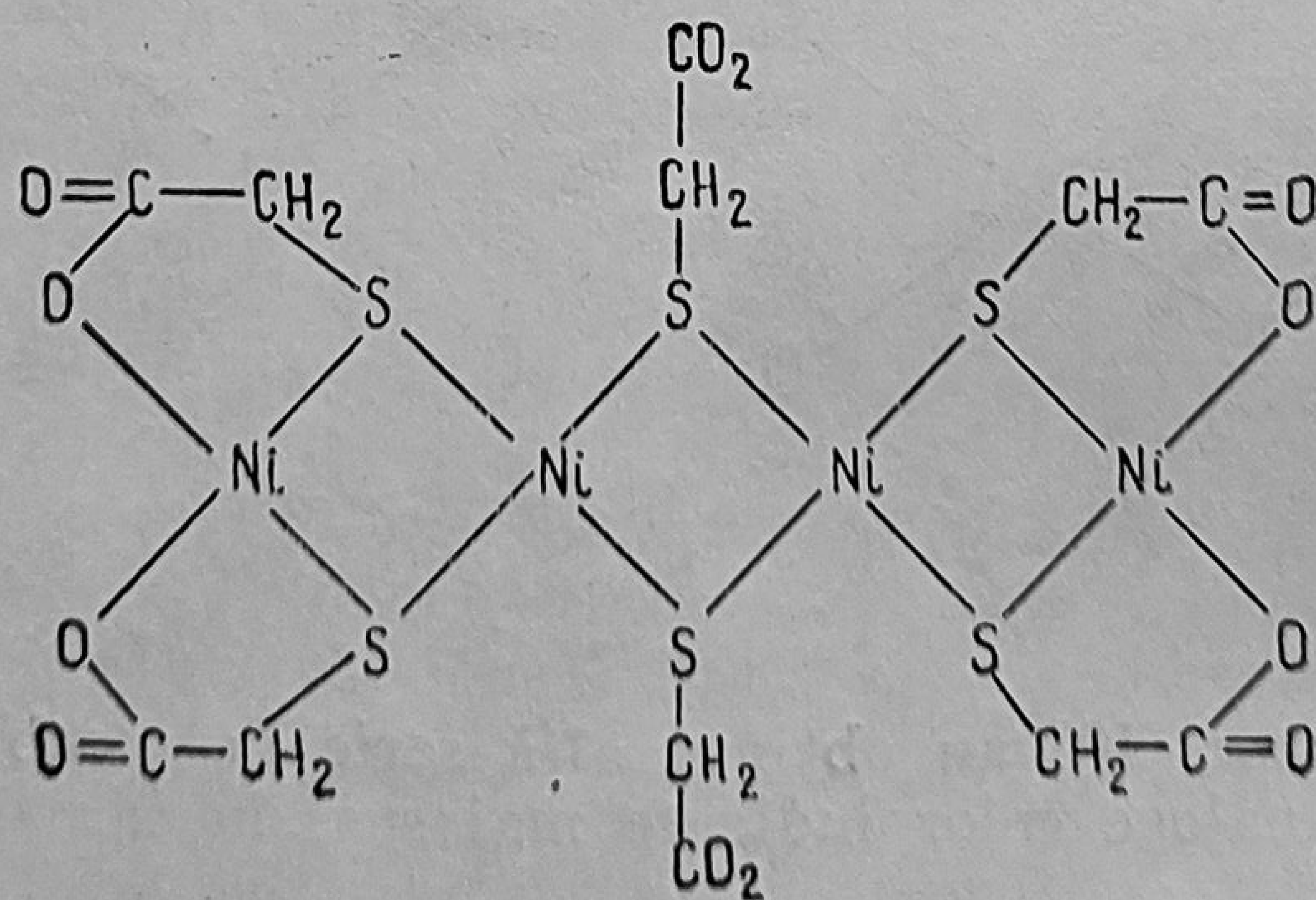
Shindo şi Brown [10] au obţinut altă serie de combinaţii trinucleare cu punţi sulf, analoge celor indicate mai sus, în care ligandul bidentat este cisteina.

Pe baza spectrelor IR și a comportării lor generale, structura cea mai probabilă a combinațiilor astfel obținute cu formula generală $[M_3L_4]MX_4$ pare a fi:



Studiile efectuate asupra sistemelor nichel-acid mercaptoacetic și zinc-acid-mercaptoacetic [11] au condus la concluzia că pe lîngă combinația monomeră $[M(SCH_2CO_2)_2]^{2-}$ se formează și o serie de specii polinucleare cu punți sulf.

Rezultatele obținute de Leussing și colaboratori arată că în sistemul nichel-acid mercapto-acetic dintre speciile polinucleare, cu formula generală $Ni[Ni(RS)_2]_n^{2-2n}$ cea mai importantă în soluție apoasă pare a fi $[Ni_4(SCH_2CO_2)_6]^{4-}$ cu structura:

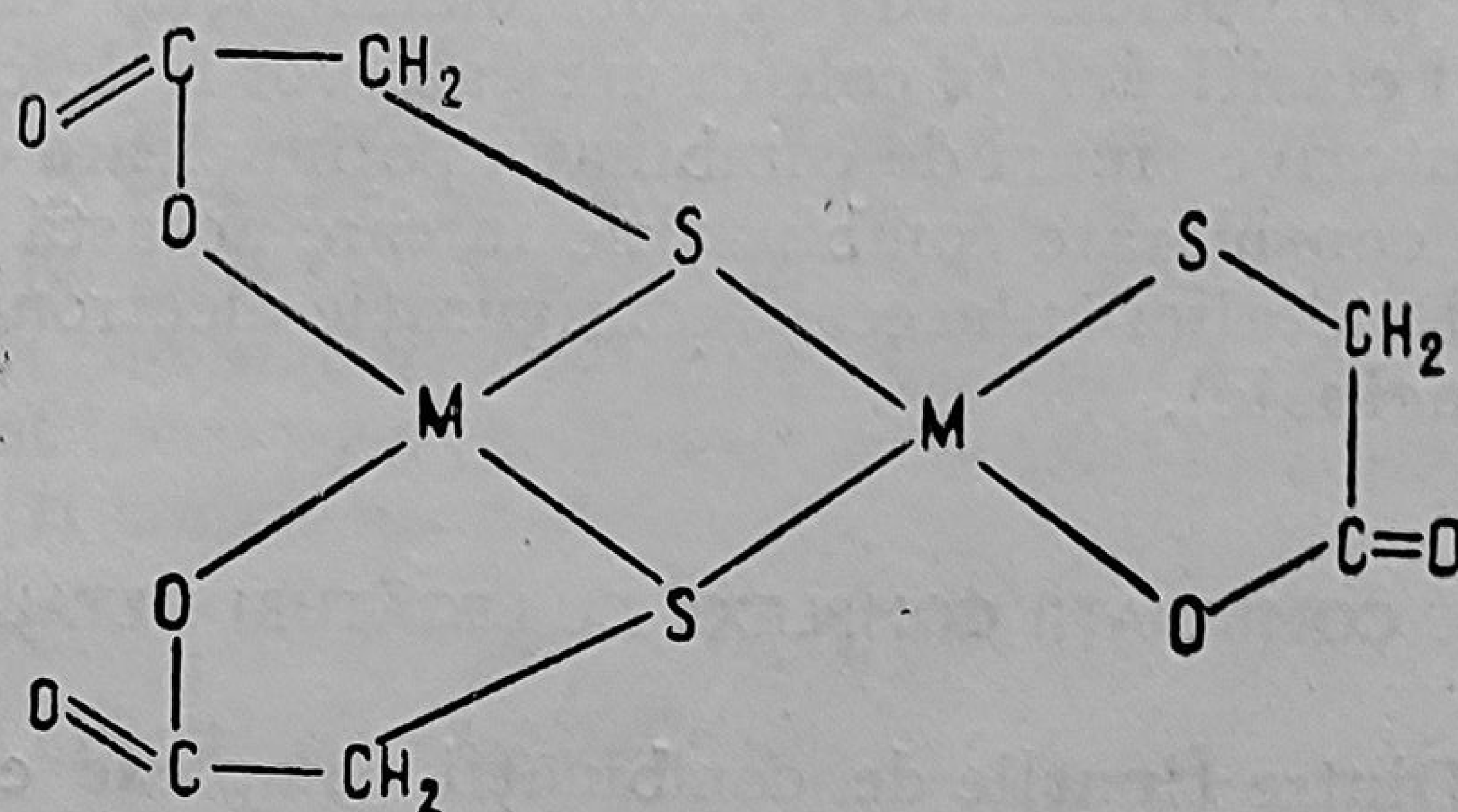


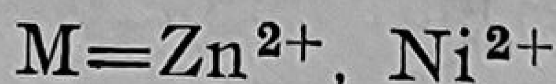
Reexaminînd aceste echilibre, Perrin și Sayce [12] au pus în evidentă în sistemul Zn^{2+}-acid mercapto-acetic, următoarele specii importante: ZnL, ZnL_2^{2-}, ZnL_3^{4-}, $Zn_2L_3^{2-}$ și $Zn_3L_4^{2-}$, pentru care din datele obținute, au fost calculate constantele de stabilitate.

În sistemul Ni^{2+} -acid mercaptoacetic s-au pus în evidență următorii ioni complecși: NiL_2^{2-}, NiL_3^{4-}, $Ni_2L_3^{2-}$, $Ni_3L_4^{2-}$ și $Ni_4L_6^{4-}$.

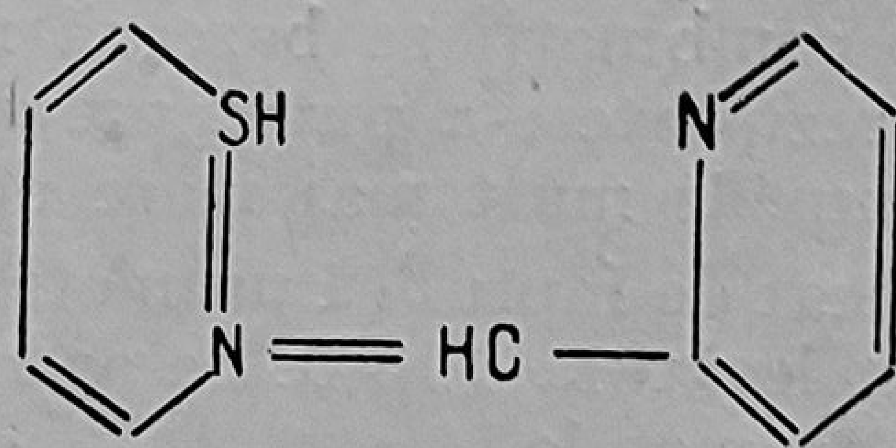
Rezultatele astfel obținute, concordante de altfel cu cele obținute anterior de Leussing, arată că speciile NiL_2^{2-} și $Ni_4L_6^{4-}$ sînt predominante, în timp ce specia $Ni_3L_4^{2-}$ se găsește în cantități mici.

Pentru speciile $M_2L_3^{2-}$ structura probabilă poate fi reprezentată ca:

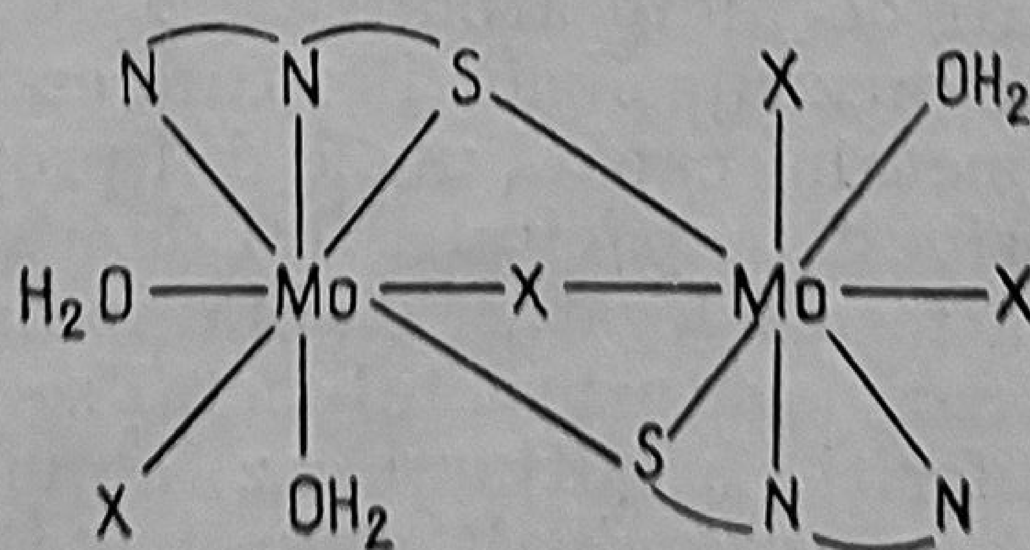



$M=Zn^{2+}$, Ni^{2+}

Structura celorlalte specii fiind asemănătoare celor indicate mai sus.
N-2-Mercaptofenilen-2′-piridilmetilenimina



funcționează ca un ligand tridentat și formează cu molibdenul (III) combinații complexe binucleare, în care ionul metalic central are numărul de coordinație opt, după cum se arată în reprezentarea schematică de mai jos ($X=Cl^-$ și Br^-).



Molibdenul trivalent formează combinații asemănătoare și cu alți tioli.

3. COMBINAŢII COMPLEXE POLINUCLEARE CU LEGĂTURI METAL-METAL

În ultima vreme s-a stabilit într-un număr mare şi foarte variat de combinaţii complexe, existenţa unei legături metal-metal.

În funcţii de tipul legăturii metal-metal, aceste combinaţii complexe polinucleare pot fi clasificate în următoarele categorii:

1. Combinaţii polinucleare, cu una sau mai multe legături covalente între
   — atomi metalici cu aceeaşi configuraţie electronică,
   — atomi metalici cu configuraţie electronică diferită.
2. Combinaţii polinucleare cu legături metal-metal de tip donor.

Pe baza acestei clasificări, în cele ce urmează vor fi descrise cîteva dintre cele mai reprezentative tipuri de combinaţii polinucleare cu legături metal-metal (nu vor fi considerate combinaţiile în care această legătură se stabileşte între atomi metalici cu aceeaşi configuraţie electronică ai elementelor din grupele principale).

a. COMBINAŢII COMPLEXE CU LEGĂTURI METAL-METAL COVALENTE

Dintre tipurile de combinaţii complexe cu legături metal-metal, indicate mai sus, cele mai numeroase sînt acelea în care se realizează o legătură covalentă.

Existenţa unei legături covalente între metale tranziţionale a fost stabilită prin determinările cristalografice cu raze X, efectuate asupra dimerilor pentacarbonilului de mangan şi al tricarbonil-π-ciclopentadienil-Mo. Formarea dimerilor acestor combinaţii se bazează numai pe legături metal-metal. Pe baza acestor rezultate s-a putut prevedea o legătură covalentă metal-metal pentru un număr mult mai mare de elemente.

Acest lucru pare justificat de faptul că un metal capabil de a forma compuşi organo-metalici prin legătură σ, este de asemenea capabil de a forma legături covalente cu alte metale.

În general, formarea legăturilor metal-metal stabile depinde de natura liganzilor coordinaţi la ionul metalic central, de configuraţia electronică a acestui ion şi de starea lui de oxidare.

Chatt constată că un factor care poate contribui la realizarea unei legături σ stabile cu radicali de hidrocarburi ca şi la formarea unei legături metal-metal stabile, este prezenţa liganzilor care creează un cîmp puternic.

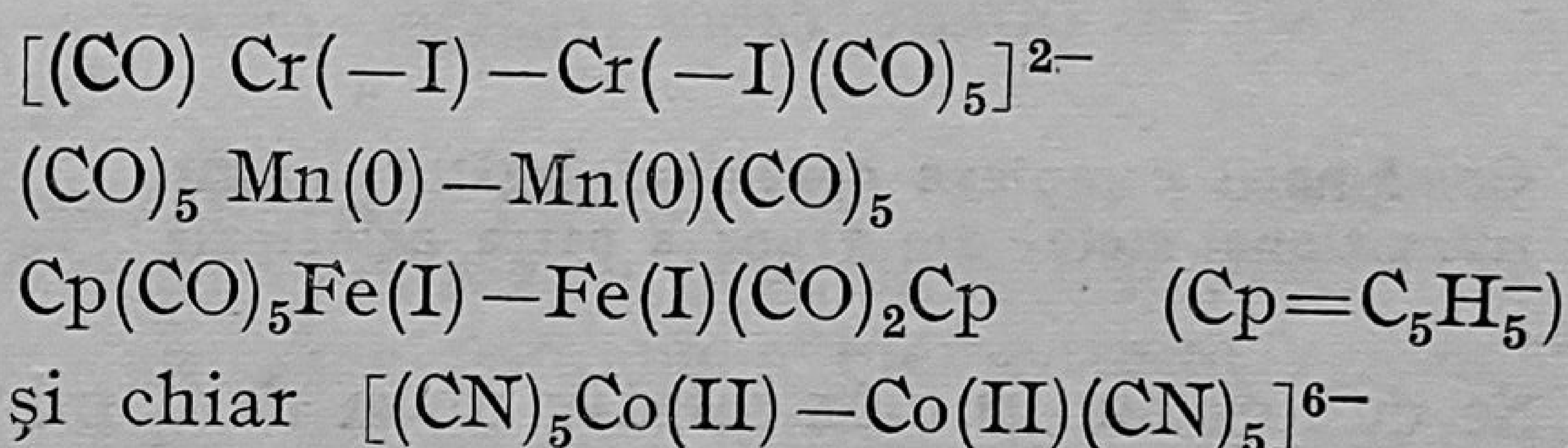
În astfel de sisteme, metalul capătă unele din proprietăţile unui element metaloidic în ceea ce priveşte capacitatea lui de a se lega covalent, devenind astfel capabil de a forma legături stabile metal-metal.

După cum s-a menţionat, legături metal-metal se pot stabili între atomi metalici identici sau diferiţi. În ultimul caz, atomii metalici diferiţi pot fi un element dintr-o grupă principală şi un metal tranziţional sau două metale tranziţionale diferite.

Combinații în care există legături covalente între atomi metalici identici sînt cunoscute de multă vreme. Cele mai frecvente sînt acelea ale elementelor post-tranziționale ca halogenurile de mercur și combinațiile în care se stabilesc legături între elementele grupei a IV-a B, de exemplu, $Ph_3Pb-PbPh_3$. Formarea acestor combinații pare să nu fie limitată de starea de oxidare a atomului metalic. Astfel sînt bine cunoscute combinații în care elementele se găsesc în starea de oxidare zero de exemplu, Au_2, legătură *s-s-*, în starea de oxidare I, de exemplu, Hg_2Cl_2, legături *sp-sp*, în starea de oxidare III, de exemplu $Ph_3Pb-PbPh_3$, legături sp^3-sp^3. S-a constatat, în general, că cele mai stabile legături metal-metal *s/p* se stabilesc între metalele cu electronegativitate mare.

Astfel sînt cunoscute combinații ca Hg_2Cl_2, dar combinațiile analoge ale zincului și cadmiului sînt nestabile. De asemenea s-a stabilit că aurul formează legături mai puternice decît cuprul sau argintul.

Spre deosebire de tipurile de legături metal-metal, menționate mai sus, legăturile la care participă orbitalele *d*, ca, de exemplu, în $Mn_2(CO)_{10}$, apar în mod frecvent în combinațiile în care metalul are o stare de oxidare joasă sau negativă. Acest lucru poate fi ilustrat de următoarea serie izoelectronică d^7-d^7 de combinații complexe polinucleare:



$$[(CO)\ Cr(-I)-Cr(-I)(CO)_5]^{2-}$$

$$(CO)_5\ Mn(0)-Mn(0)(CO)_5$$

$$Cp(CO)_5Fe(I)-Fe(I)(CO)_2Cp \qquad (Cp=C_5H_5^-)$$

și chiar $[(CN)_5Co(II)-Co(II)(CN)_5]^{6-}$

din care se vede că starea de oxidare cea mai înaltă este II. Combinații complexe de acest tip, în care starea de oxidare a metalului să fie III, sînt foarte rare.

De asemenea, pentru configurația d^9 se constată că tendința de formare a dimerilor crește cînd se trece de-a lungul seriei $Cu^{2+} \rightarrow Ni^{+} \rightarrow Co^{0} \rightarrow Fe^{-1}$. Cu excepția derivaților de la acizii carboxilici, cuprul bivalent manifestă o tendință mică pentru formarea legăturilor metal-metal. Combinația $K_4[Ni_2(CN)_6]$ conținînd nichel monovalent este diamagnetică, datorită probabil formării unei legături Ni-Ni. Singurele combinații cunoscute, ale cobaltului (O) și fierului (–I), anume $Co_2(CO)_8$ și $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ sînt dimeri, diamagnetici.

Se cunosc, de asemenea, combinații polinucleare cu legături metal-metal, între două metale diferite, în care unul folosește o legătură *sp*, iar celălalt o legătură *d*, sau ambele folosesc pentru legătură orbitale *d*.

b. COMBINAȚII COMPLEXE CU LEGĂTURI COVALENTE METAL-METAL ÎNTRE ATOMI DIFERIȚI

În ultimii 25 ani au fost obținute numeroase combinații, care pot fi acum formulate cu suficientă siguranță pe baza formării unei legături covalente metal-metal între metalele grupelor principale și metalele

tranziţionale. Observaţiile referitoare la stabilitatea şi reacţiile unor asemenea combinaţii, uneori destul de surprinzătoare, sînt deosebit de importante, deoarece rolul combinaţiilor cu legături metal-metal în procesele catalitice devine tot mai evident.

Majoritatea acestor combinaţii conţin un metal din grupa a IV-a principală. Cu toate acestea au fost semnalate deşi relativ puţine ca număr, combinaţii conţinînd pe lîngă un metal tranziţional, metale din grupa a III-a principală. Combinaţii în care să stabileşte o legătură între un metal tranziţional şi un element din grupa a V-a principală sînt acelea care conţin legătura Bi-Re.

Sînt cunoscute de asemenea combinaţii în care legătura metal-metal se stabileşte între două metale tranziţionale diferite.

Cu puţine excepţii-combinaţii complexe polinucleare cu legături metal-metal stabile se formează numai în sistemele în care metalul tranziţional coordinează în acelaşi timp, liganzi care pot forma legături π ca monoxidul de carbon (CO) sau fosfine terţiare.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva combinaţii reprezentative, aparţinînd tipurilor indicate mai sus.

Combinaţii complexe conţinînd legături metal tranziţional-metal din grupa a patra principală

Se cunosc un număr relativ mare de combinaţii în care un metal tanziţional este legat covalent la unul din elementele siliciu, germaniu, staniu sau plumb.

Primele combinaţii conţinînd o astfel de legătură au fost semnalate de Hein şi colaboratori [13] care au obţinut o serie de combinaţii de tipul $[R_2PbFe(CO)_4)_2]$, unde R este un lanţ alifatic deschis şi $(R_3Pb)_2Fe(CO)_4$, unde R este fenil sau ciclohexil.

Alţi compuşi carbonilici cu metale diferite, conţinînd un metal din grupa a IV-a şi un metal tranziţional sînt aceia de tipul $R_2Sn[Co(CO)_4]_2$ (unde R este un alchil) [14], $(C_6H_5)_3PbCo(CO)_4$ [15] şi $C_5H_5Fe(CO)_2Si(CH_3)_3$ [16].

Combinaţiile de staniu de tipul $[R_2SnFe(CO)_4]_2$(R=alchil) analoge celor de plumb menţionate mai sus au fost obţinute recent prin reacţia între pentacarbonilul de fier şi compuşi tetraorgano-staniu.

Glockling şi Hooton [17] descriu o serie de combinaţii conţinînd legătura metal tranziţional-germaniu, cu formula generală $PhGe\text{-}M(PR_3)_n$. Pentru cupru şi argint ca metal central, se obţin combinaţii de forma $Ph_3Ge\text{-}M(PPh_3)_3$, în timp ce aurul formează numai combinaţii de tipul $Ph_3Ge-AuPR_3$.

Cercetările efectuate asupra acestei serii de combinaţii au urmărit să stabilească efectul liganzilor asupra stabilităţii lor. Pe baza rezultatelor obţinute, combinaţia $Ph_3Ge-AuPPh_3$ apare ca fiind mult mai stabilă din punct de vedere termic şi mai puţin reactivă faţă de aer şi apă decît combinaţia corespunzătoare cu trimetil-fosfina $Ph_3Ge-AuPMe_3$. Combinaţia cu trifenil-fosfină fiind mult mai simetrică, diferenţa observată în stabi-

lităţile celor două combinaţii, poate fi explicată în parte prin stabilizarea de reţea.

O contribuţie însemnată are probabil şi legătura π, mult mai eficientă în combinaţia cu trifenil-fosfină, ceea ce conduce la o deplasare mai mare de sarcină negativă de la aur la ciclurile aromatice.

Combinaţiile de cupru şi argint, care se obţin numai cu trei molecule de fosfină $(Ph_3P)_3M-GePh_3$, sînt mult mai puţin stabile.

Cross şi Glockling [18] descriu obţinerea unor combinaţii, care conţin legătura Ge—Pt, de forma generală $(R_3P)_2Pt(GePh_3)_2$. În scopul obţinerii de informaţii asupra stabilităţii şi reactivităţii legăturilor metal-metal, autorii examinează o serie de reacţii ale acestor combinaţii.

Combinaţii complexe polinucleare conţinînd legături metal-metal între trei atomi metalici pot fi obţinute prin reacţii de inserţie în legăturile metal-metal. Astfel pentru halogenurile de staniu bivalent [19] s-a stabilit proprietatea de a suferi uşor inserţia în legăturile metal-metal, ale unor compuşi carbonilici, ca: $Co_2(CO)_8$, $[(Ph_3P)Co(CO)_3]_2$, $[\pi-C_5H_5NiCO]_2$, $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, pentru a forma combinaţii cu legături M—Sn—M, de forma $[(CO_4)Co-Sn\ Cl_2-Co(CO)_4]$ etc. Iodura de germaniu reacţionează în acelaşi mod cu octacarbonil dicobalt $Co_2(CO)_8$.

Exemple de inserţie în legături metal-metal de acelaşi tip sînt cunoscute şi pentru mercur.

Asemănarea observată din punctul de vedere considerat, în comportarea mercurului, halogenurilor de staniu bivalent şi a iodurii de germaniu bivalent, se bazează pe proprietatea comună a elementelor respective de a-şi mări covalenţa cu două unităţi şi de a forma legături covalente puternice cu metalele tranziţionale.

Din cele indicate mai sus se ajunge la concluzia că în majoritatea combinaţiilor de acest tip la ionul metalic tranziţional sînt coordinaţi în acelaşi timp liganzi cu capacitate mare de a forma legături π ca monoxidul de carbon sau fosfinele terţiare.

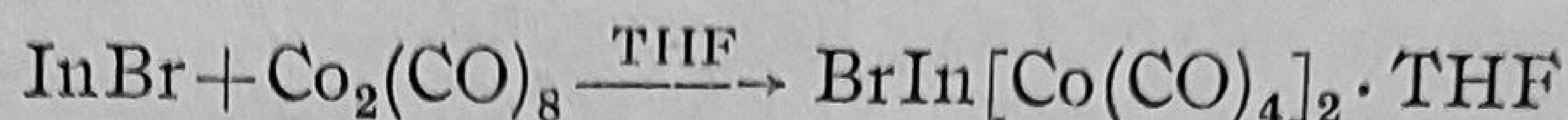
Combinaţii complexe conţinînd legături metal tranziţional-metal din grupa a treia principală

În general, numărul combinaţiilor în care un metal tranziţional este legat covalent la un element din grupa a III-a principală, este relativ mic. Printre acestea pot fi menţionate combinaţiile: $In[Co(CO)_4]_3$, $Tl[Co(CO)_4]_3$ şi $Tl[Co(CO)_4]$ obţinute de Hieber [20]. Mult mai recent, folosind alte metode de preparare, Patmore şi Graham [21] reuşesc să obţină altă serie de combinaţii, conţinînd legături Ga—Co, In—Co şi Tl—Co.

Reacţii de inserţie, analoge celor observate pentru halogenurile de staniu şi iodura de germaniu, procură o cale foarte preţioasă pentru obţinerea de combinaţii polinucleare cu legături metal-metal, conţinînd elemente din grupa a III-a principală.

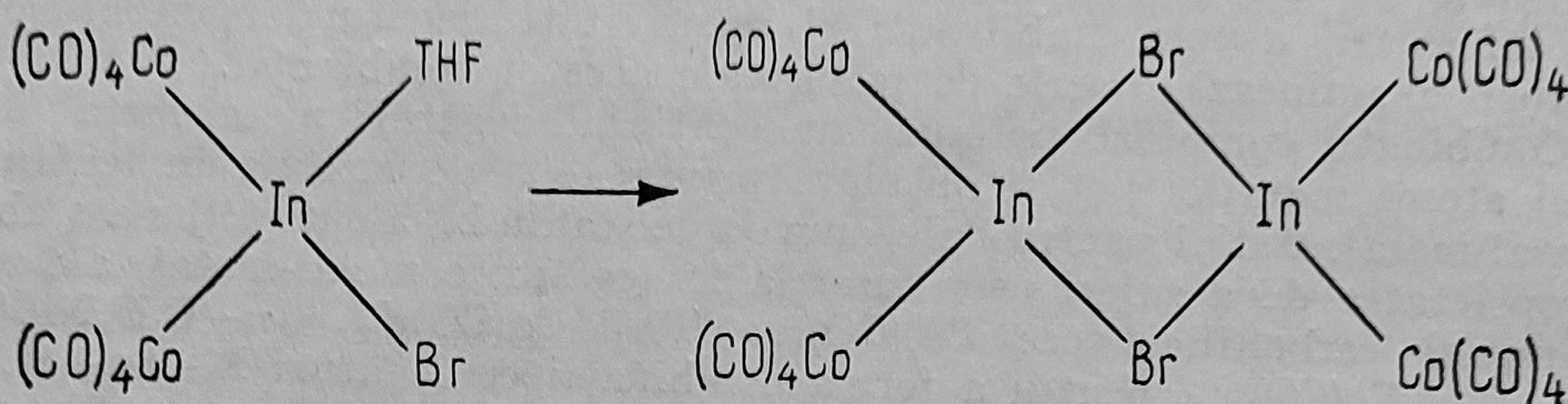
Halogenurile de indiu monovalent par a corespunde condițiilor necesare pentru realizarea unei asemenea reacții.

Astfel, autorii menționați mai sus stabilesc că bromura de indiu (InBr) reacționează ușor în THF cu carbonilul de cobalt, conform reacției:

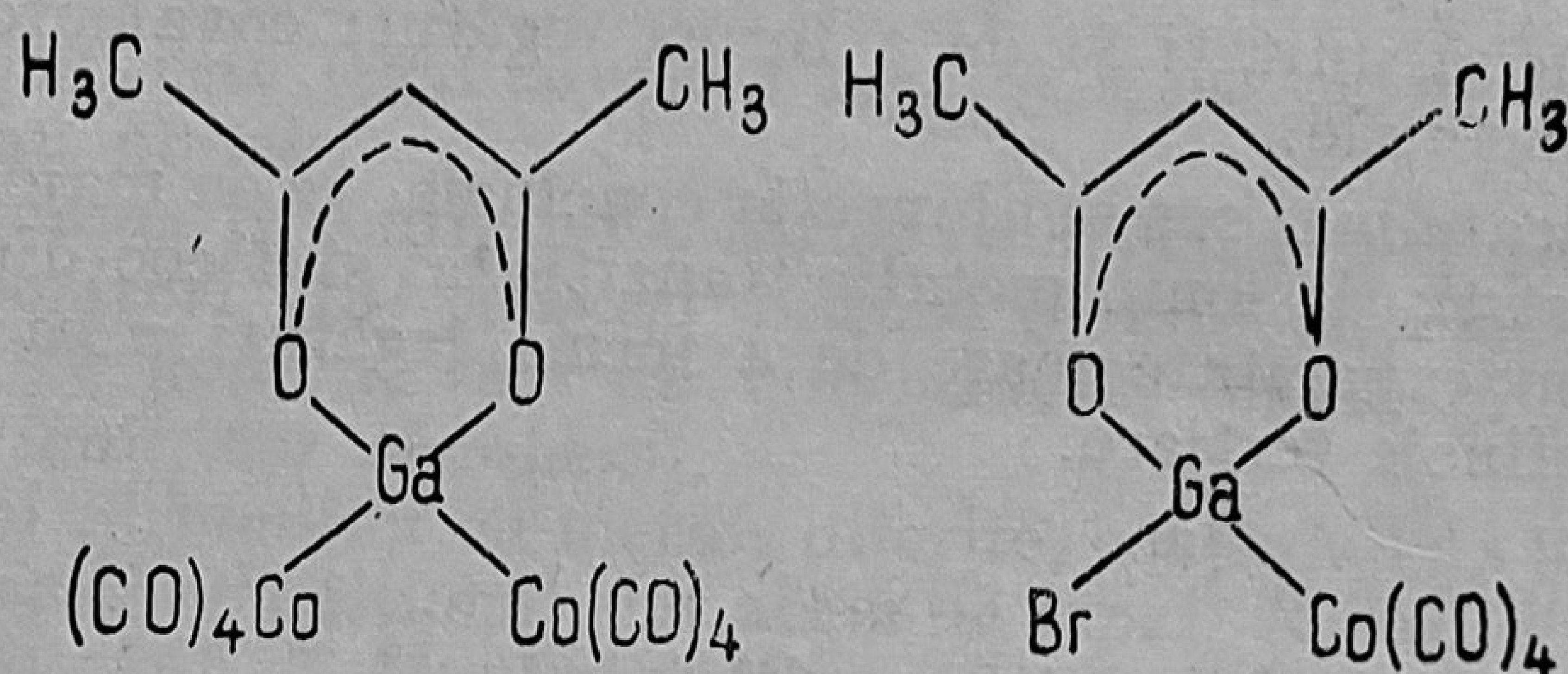


$$InBr + Co_2(CO)_8 \xrightarrow{THF} BrIn[Co(CO)_4]_2 \cdot THF$$

Combinația astfel obținută pierde ușor în aer THF, pentru a da compusul dimer, cu structura probabilă:



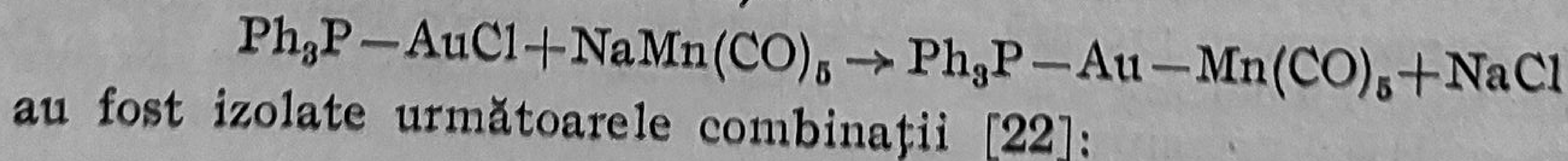
Combinații analoge s-au obținut și pentru galiu, anume $XGa[Co(CO)_4]_2 \cdot THF$. Alte combinații conținînd legături de același tip sînt acelea obținute cu halogenurile de galiu bivalent GaX_2 (X=Cl, Br) de forma $X_2Ga-Co(CO)_4$, ca și derivați acetilacetonați, cum sînt (acac) $Ga[Co(CO)_4]_2$ sau (acac)$Ga[Co(CO)_4]Br$, care corespund structurilor indicate mai jos:



Combinații complexe cu legături metal-metal între metale tranziționale diferite

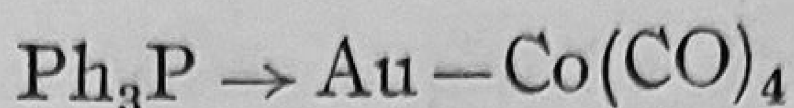
Combinații complexe cu legături aur-metal tranzițional. Din categoria combinațiilor în care legătura metal-metal se stabilește între metale cu configurații electronice diferite, fac parte și acelea în care unul din metale este aurul.

Astfel prin reacția între sarea de sodiu a anionului unui metal carbonil și $Ph_3P \rightarrow AuCl$, conform ecuației:

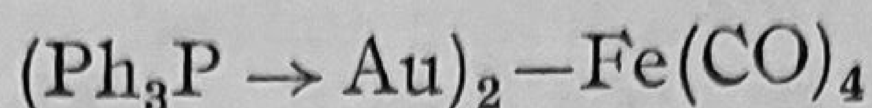


$$Ph_3P-AuCl + NaMn(CO)_5 \rightarrow Ph_3P-Au-Mn(CO)_5 + NaCl$$

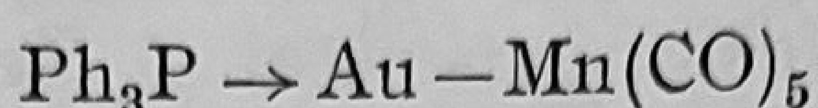
au fost izolate următoarele combinații [22]:



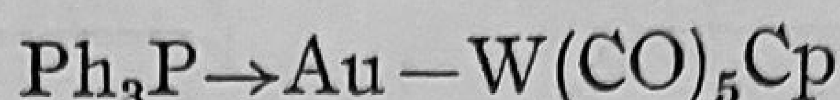
$$Ph_3P \rightarrow Au-Co(CO)_4$$



$$(Ph_3P \rightarrow Au)_2-Fe(CO)_4$$

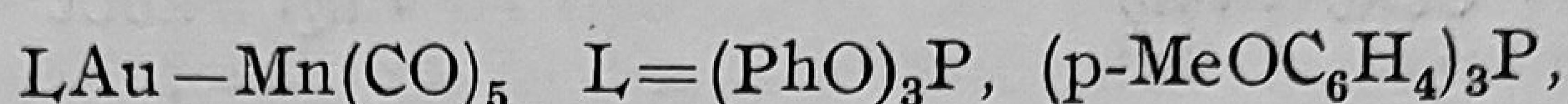


$$Ph_3P \rightarrow Au-Mn(CO)_5$$

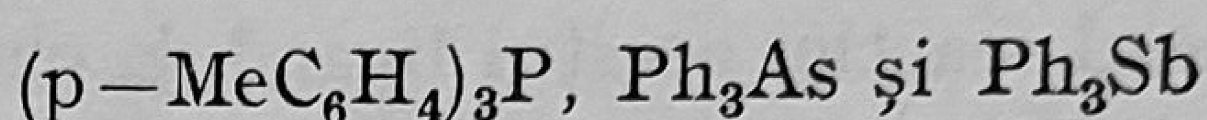


$$Ph_3P \rightarrow Au-W(CO)_5Cp$$

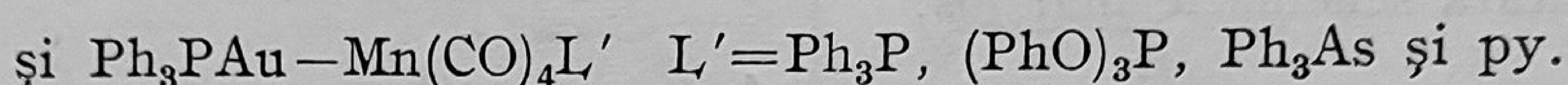
Kasenally şi colaboratorii [23] descriu alte două serii de combinaţii complexe polinucleare conţinînd legătura Au—Mn, care aparţin următoarelor tipuri generale



$$LAu-Mn(CO)_5 \quad L=(PhO)_3P,\ (p\text{-}MeOC_6H_4)_3P,$$



$$(p-MeC_6H_4)_3P,\ Ph_3As \text{ şi } Ph_3Sb$$



$$\text{şi } Ph_3PAu-Mn(CO)_4L' \quad L'=Ph_3P,\ (PhO)_3P,\ Ph_3As \text{ şi py.}$$

Cercetările întreprinse de autorii menţionaţi mai sus au urmărit modificările în frecvenţa de vibraţie a grupării carbonil, în funcţie de natura ligandului folosit, şi în felul acesta au încercat să stabilească, dacă schimbările în capacitatea de legare π a ligandului afectează stabilitatea legăturii Au-Mn.

Pentru combinaţiile de tipul $LAu-Mn(CO)_5$ în care L este Ph_3P, $Ph_3As.$, $(PhO)_3P$, s-a stabilit că media celor două frecvenţe de valenţă C—O este aproape constantă (la 2015 ± 3 cm^{-1}) în timp ce pentru combinaţia în care L este Ph_3Sb această medie este 1979 cm^{-1}. Această scădere în frecvenţă este interpretată în sensul că datorită legăturii π mai slabe $Ph_3Sb \overset{\pi}{\leftarrow} Au$, ligandul $SbPh_3$, lasă atomul de aur cu sarcină negativă mai mare decît în alte cazuri. La rîndul lui, acest lucru permite atomului de mangan să formeze cu grupările CO, legături π mai puternice, ceea ce conduce la scăderea ordinului legăturii C—O şi în consecinţă la scăderea frecvenţei vibraţiei de valenţă C—O.

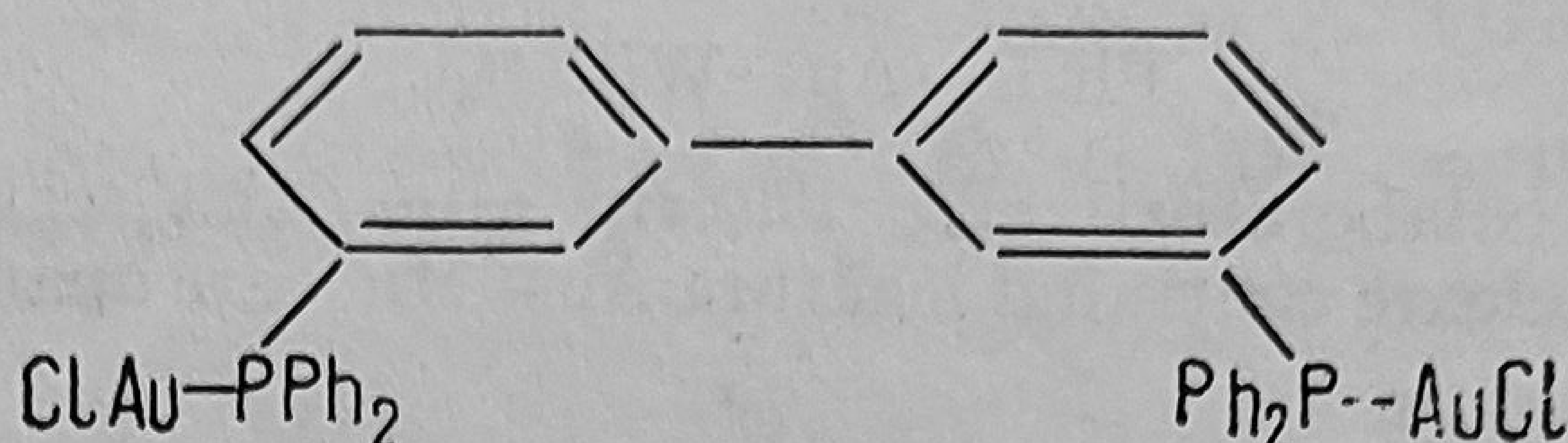
Pentru combinaţiile de tipul $Ph_3PAu-Mn(CO)_4L$, modificările observate în frecvenţa vibraţiei de valenţă C—O sînt corelate cu capacitatea π acceptoare a ligandului L. Rezultatele acestor cercetări conduc la concluzia că, frecvenţa vibraţiei de valenţă C—O este, în general, puţin sensibilă la natura ligandului coordinat la atomul de aur sau mangan.

Această constatare poate fi interpretată în sensul că afară de cazul în care ligandul conferă celor doi atomi metalici o anumită electronegativitate, destul de constantă, combinaţiile complexe sînt nestabile.

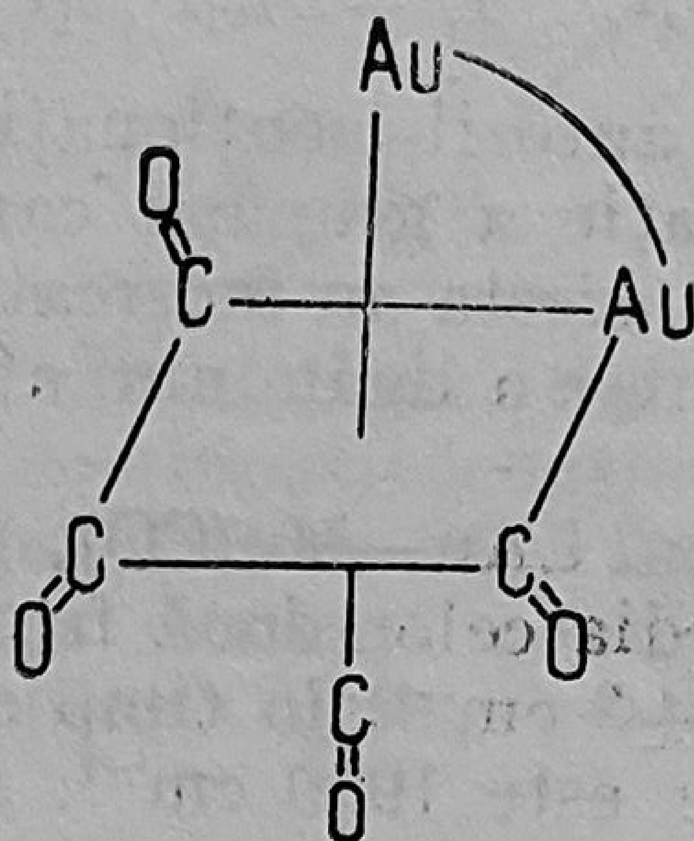
Combinaţia, *cis*-$[Fe(Au—PPh_3)_2(CO)_4]$ recent obţinută, indică posibilitatea coordinării a doi atomi de aur la acelaşi ion metalic. Configuraţia cis a acestei combinaţii a fost stabilită pe baza asemănării frecvenţelor de deformare ale grupărilor carbonil, cu acelea observate pentru combinaţia cis-$(FeI_2(CO)_4]$.

Chiswell şi Venanzi [24] semnalează obţinerea unei combinaţii complexe octaedrice, de aceeaşi formă generală ca cea indicată mai sus, dar conţinînd un ligand de aur bidentat.

Modelele moleculare arată că după pierderea atomilor de clor, cei doi atomi de aur ai ligandului de chelare indicat mai jos, sînt situaţi în mod ideal pentru a ocupa poziţiile cis într-o combinaţie complexă octaedrică, cu condiţia ca legăturile fosfor-aur-metal să fie coliniare.



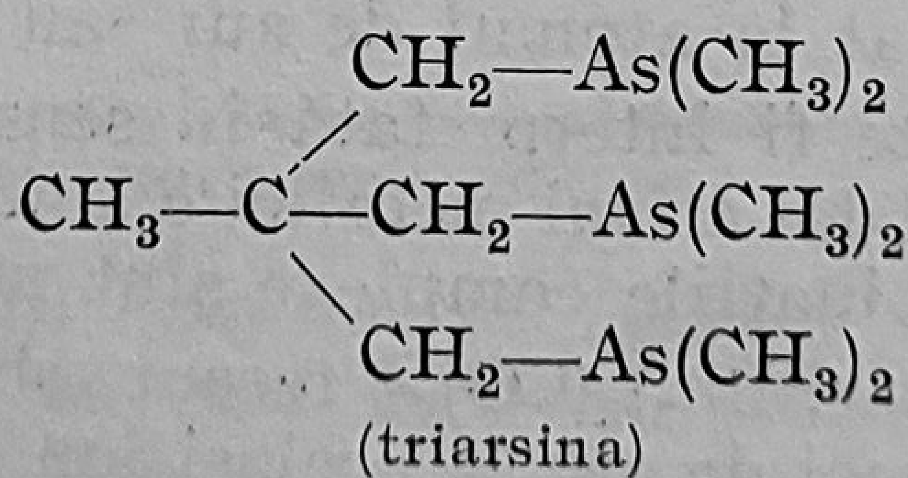
Produsul reacţiei acestui ligand de chelare cu $H_2Fe(CO)_4$ este combinaţia, reprezentată schematic mai jos:



Frecvenţele vibraţiilor de valenţă ale grupării carbonil observate în spectrul IR al acestei combinaţii sînt foarte asemănătoare cu acelea observate pentru combinaţia $[Fe(Au—PPh_3)_2(CO)_4]$, ceea ce indică o poziţie cis a atomilor de aur în această ultimă combinaţie.

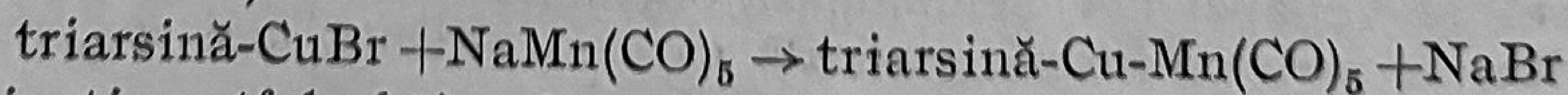
Kasenally şi colaboratorii [23] extind metoda folosită pentru obţinerea combinaţiilor cu legături aur-metal tranziţional şi la obţinerea unor combinaţii cu legături cupru-mangan, respectiv argint-mangan.

În acest scop, autorii menţionaţi mai sus folosesc combinaţiile complexe pe care le formează halogenurile de cupru, argint şi aur monovalent cu ligandul tridentat:



(triarsina)

Combinaţia de cupru, triarsină — CuBr, un monomer neelectrolit, care conţine cuprul monovalent, într-o înconjurare tetraedrică, reacţionează în THF, cu un echivalent de sare de sodiu a penta-carbonilului de mangan (-I) conform reacţiei:

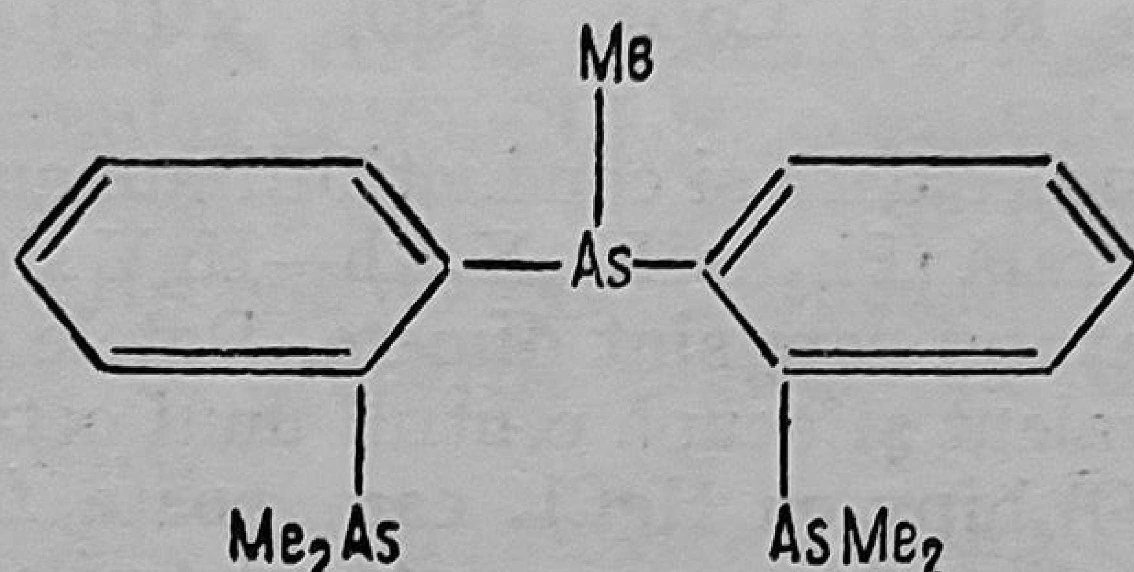

triarsină-CuBr $+ NaMn(CO)_5 \rightarrow$ triarsină-Cu-$Mn(CO)_5 + NaBr$

Combinaţia astfel obţinută este diamagnetică şi stabilă la aer.

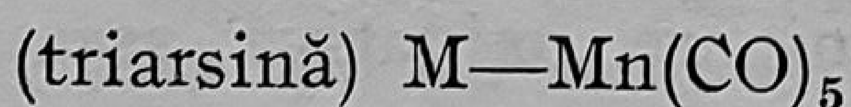
Reacția combinației triarsină—AgBr, cu $NaMn(CO)_5$, indică formarea unei combinații asemănătoare cu cea de cupru, menționată mai sus, care conține o legătură Ag—Mn, dar aceasta este prea puțin stabilă pentru a putea fi caracterizată.

Cu clorura de aur, triarsina formează combinația triarsină—$(AuCl)_3$ în care atomii de arsen se coordinează în mod independent la atomii de aur. Reacționînd cu sarea de Na a pentacarbonilului de Mn(-I), această combinație conduce la produsul așteptat, și anume triarsina-$[Au\text{-}Mn(CO)_5]_3$.

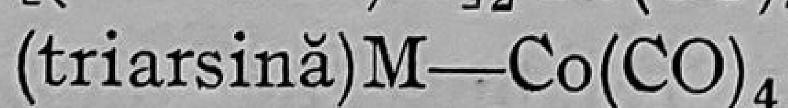
În scopul de a stabiliza legăturile argint-metal tranzițional, Kasenally și colaboratorii [23] au folosit liganzi în care substituenții metil sînt înlocuiți prin grupări fenil, ca în ligandul tridentat bi-(*o*-dimetilarsinofenil) metilarsina:



Folosind metoda indicată mai sus, autorii menționați au reușit să obțină următoarele combinații polinucleare:


(triarsină) M—$Mn(CO)_5$


$[(\text{triarsină})M]_2\text{-}Fe(CO)_4$

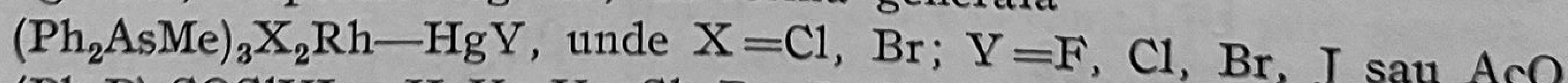

(triarsină)M—$Co(CO)_4$ (M=Cu și Ag)

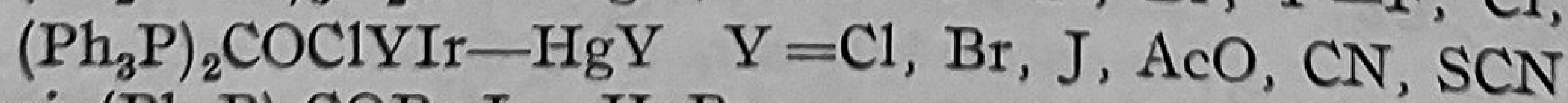
Folosind reacția între $NaM(CO)_5$ și $M'(CO)_6$, Anders și Graham au obținut foarte recent [25] șase anioni noi de forma $[(OC)_5M\text{—}M'(CO)_5]^-$ (M=Mn, Re; M'=Cr, Mo, W) care au fost izolați sub forma sărurilor lor de tetraetilamoniu. Aceste combinații sînt izoelectronice și izostructurale cu $Mn_2(CO)_{10}$.

În spectrele lor IR se observă numai frecvențe ale vibrației de valență carbonil terminale și nici una în punte.

Din cele indicate mai sus referitor la combinațiile complexe polinucleare cu legături metal-metal se desprinde ideea că o alegere judicioasă a liganzilor coordinați la un atom metalic dat, care să confere acestuia electronegativitatea efectivă convenabilă ar putea permite prepararea unei varietăți mari de astfel de compuși.

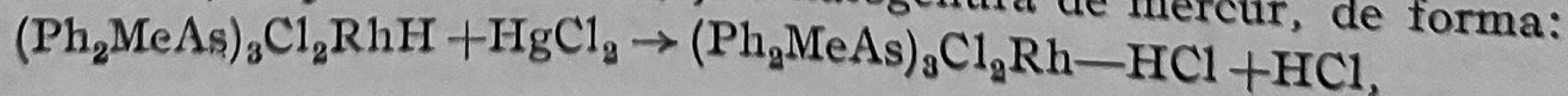
Combinații complexe cu legături mercur-metal tranzițional. Nyholm și Vrieze [26] au preparat o serie de combinații polinucleare, conținînd legături Hg—Rh, respectiv Hg—Ir, de forma generală


$(Ph_2AsMe)_3X_2Rh\text{—}HgY$, unde X=Cl, Br; Y=F, Cl, Br, J sau AcO

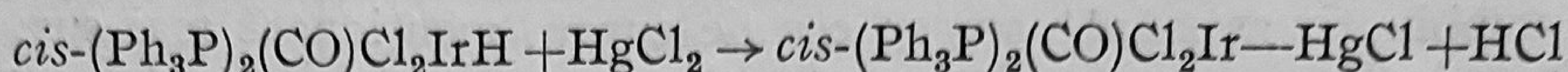

$(Ph_3P)_2COClYIr\text{—}HgY$ Y=Cl, Br, J, AcO, CN, SCN


și $(Ph_3P)_2COBr_2Ir\text{—}HgBr$

Aceste combinații au fost obținute folosind reacția între un derivat monohidrură de rodiu, respectiv de iridiu, și o halogenură de mercur, de forma:

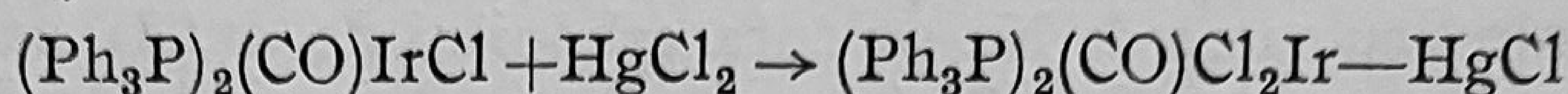

$$(Ph_2MeAs)_3Cl_2RhH + HgCl_2 \rightarrow (Ph_2MeAs)_3Cl_2Rh\text{—}HCl + HCl,$$

respectiv:



$$cis\text{-}(Ph_3P)_2(CO)Cl_2IrH + HgCl_2 \rightarrow cis\text{-}(Ph_3P)_2(CO)Cl_2Ir—HgCl + HCl$$

Prin această metodă, ultima combinație a fost obținută cu un randament scăzut (30%). Cu randament cantitativ însă aceasta poate fi obținută prin reacția de adiție oxidativă:



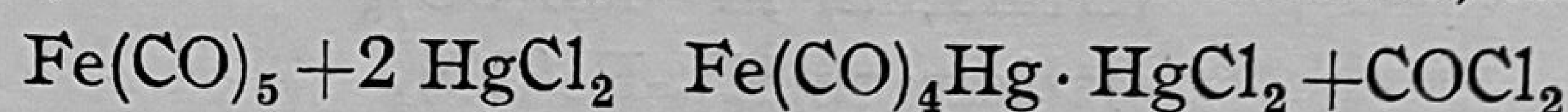
$$(Ph_3P)_2(CO)IrCl + HgCl_2 \rightarrow (Ph_3P)_2(CO)Cl_2Ir—HgCl$$

Este interesant de menționat faptul că spre deosebire de combinația iridiului(I)d^8 $(Ph_3P)_2(CO)IrCl$, care poate fi oxidată cu clorură mercurică, combinațiile analoge ale altor ioni d^8 situați în sistemul periodic în vecinătatea iridiului, anume Rh(I), Co(I), Os(0), Pt(II) sau Au(III) nu dau asemenea reacții.

Datele de greutate moleculară și conductibilitate au stabilit că toate combinațiile de forma generală $(Ph_2AsMe)_3X_2Rh—HgY$ sînt monomere cu excepția cianurii și tiocianatului care sînt dimere. Datele spectrale arată că atomul de rodiu este trivalent și ocupă centrul unui octaedru.

Prin tratarea $W(CO)_4$bipy cu $HgCl_2$ care poate fi descrisă ca o reacție de eliminare „oxidativă" și care reprezintă al treilea tip de reacție pentru obținerea legăturilor metal-metal Ganorkar [27] obține combinația heptacoordinată $W(CO)_3$bipy$(HgCl)_2$ cu legături Hg—W.

Folosind o reacție de eliminare „oxidativă" asemănătoare, anume:



$$Fe(CO)_5 + 2\ HgCl_2 \quad Fe(CO)_4Hg \cdot HgCl_2 + COCl_2$$

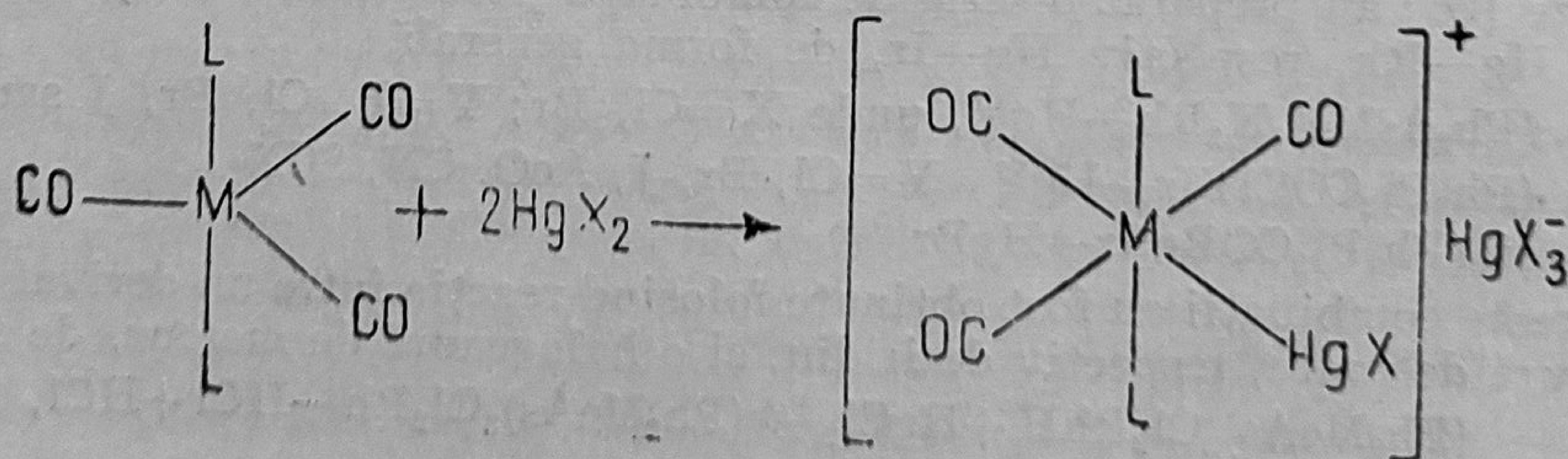
Lewis și Wild [28] prepară combinațiile duble de forma $Fe(CO)_4Hg$, $HgX_2(X = Cl, Br, J)$, semnalate încă din 1928 de Hock și Stuhlmann.

Pe baza spectrelor IR, aceste combinații par să aparțină la o grupă generală de derivați ai carbonilului de fier, de forma generală $Fe(CO)_4L_2$, unde L a fost limitat la halogeni (de exemplu Cl, Br, J), amestecuri de halogeni (de exemplu, $L_2 = JBr$) și gruparea $Ph_3P—Au$.

Asemănarea observată în spectrele IR ale combinațiilor $Fe(CO)_4(HgX)_2$, $Fe(CO)_4(Au—P\ Ph_3)_2$ și $Fe(CO)_4J_2$ în regiunea de absorbție metal-carbonil permite atribuirea unei structuri octaedrice, cu dispoziția cis a celor două grupe — HgX în combinația $Fe(CO)_4(HgX)_2$.

În seria de combinații menționate mai sus, gruparea — HgX, asemănător grupării $Ph_3P—Au—$, poate fi considerată ca un pseudo-halogen.

Folosind reacția între combinațiile de ruteniu (0) și osmiu (0) de forma generală $M(CO)_3L_2$ $(L = PPh_3)$ și halogenuri de mercur:



Collman şi Roper [29] obţin o serie de combinaţii polinucleare cu legături Ru-Hg şi Os-Hg, de tip cationic, ale ruteniului şi osmiului bivalent. Spectrele IR ale acestor combinaţii sînt asemănătoare cu acelea ale altor derivaţi tricarbonil cationici cu structură octaedrică.

c. COMBINAŢII COMPLEXE CU LEGĂTURI METAL-METAL DE TIP DONOR

Cercetările recente efectuate asupra chimiei combinaţiilor complexe ale clorurii de staniu cu săruri ale platinei bivalente au condus la recunoaşterea combinaţiilor în care se formează o legătură covalentă de tip donor Sn → Pt. Ionul complex $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ constituie un exemplu de combinaţie în care este prezentă o astfel de legătură metal-metal. Aceasta nu constituie propriu-zis un tip nou de legătură, deoarece ligandul Sn Cl_3^- poate fi privit ca izoelectronic cu grupările analoge ale elementelor din grupa a V-a de tipul general R_3X.

Ca ligand, gruparea $SnCl_3^-$ se caracterizează printr-o capacitate σ donoare slabă, dar printr-o contribuţie importantă $d\pi$ -d_π la legătura metal-staniu. Ţinînd seama de corelaţia care există între efectul trans şi proprietăţile π acceptoare ale unui ligand, aprecierea efectului trans al grupării $SnCl_3^-$ conduce la concluzia că aceasta este un acceptor π aproape tot atît de bun ca şi gruparea cian.

Obţinerea combinaţiilor complexe conţinînd ca ligand specia $SnCl_3^-$ a prezentat în ultima vreme un interes considerabil, datorită faptului că multe sisteme complexe de acest tip se caracterizează printr-o activitate catalitică deosebită. Astfel, sistemul clorură de platină-clorură de staniu (II) este cunoscut drept catalizator de carbonilare şi hidrogenare.

În scopul elucidării activităţii catalitice a combinaţiilor complexe, conţinînd ca ligand gruparea $SnCl_3^-$ diverşi cercetători au examinat îndeaproape chimia acestor combinaţii.

Au fost astfel obţinute o serie de combinaţii conţinînd acest ligand, iar ca ion central, ioni ai metalelor din a doua şi a treia serie tranziţională cu configuraţie electronică d^6 şi d^8.

Este cunoscut de multă vreme că anumite halogenuri ale metalelor platinice sau halogeno-complecşi ai acestor metale dau cînd sînt trataţi cu clorură de staniu (II) în soluţie apoasă sau în solvenţi ca etanolul sau acetatul de etil, specii intens colorate.

Deşi Meyer şi Ayres [30] consideră că speciile predominante în sistemul Pt-$SnCl_2$ în mediu de acid clorhidric sînt cationice $[PtSn_4Cl_4]^{4+}$ prin măsurători electroforetice, Shukla [31] demonstrează că în soluţie de acid clorhidric speciile de rodiu şi platin sînt anionice.

În nici unul din aceste studii însă nu a fost complet caracterizat un compus bine definit.

Examinînd din acest punct de vedere sistemul Pt—$SnCl_2$, Cramer şi colaboratorii [32] au stabilit existenţa unor specii anionice şi au izolat cîteva combinaţii neutre sub forma derivaţiilor lor cu trifenilfosfină.

Dacă la soluția de acid cloro-platinic și clorură de staniu (II) (raport molar 1:6) în metanol, se adaugă clorură de metil-trifenilfosfonium, se obține cu randament cantitativ combinația cristalină de culoare roșie $[(C_6H_5)PCH_3]_3[Pt(SnCl_3)_5]$.

Aceeași combinație a fost obținută și prin reacția între clorură de fosfonium, $SnCl_2$ și K_2PtCl_4 (în raport molar de 3:5:1) în mediu de acid clorhidric.

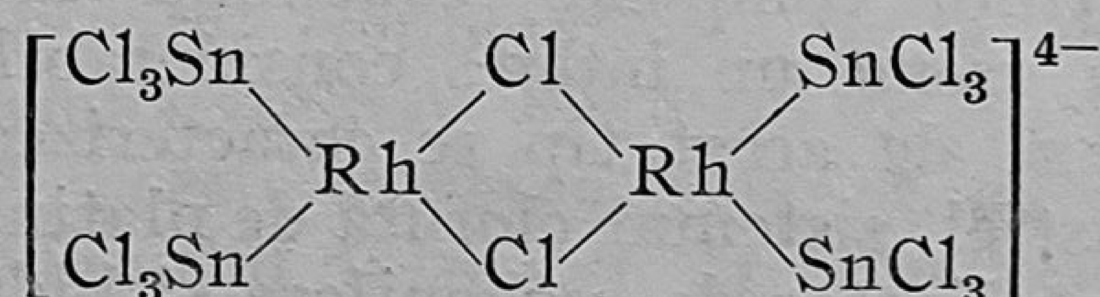
Folosind reacții asemănătoare, autorii au reușit să izoleze — în condițiile în care raportul Sn:Pt este circa 2:1 — combinația cristalină de culoare galbenă $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2\,[(PtCl_2\,(SnCl_3)_2]$, ca și combinația $[(C_6H_5)_3P]_2\,[Pt(SnCl_3)_2]$ de culoare orange.

O altă combinație neutră este $[(C_6H_5)_3P]_2\,[PtClSnCl_3)]$ de culoare galbenă deschis, care se obține sub forma unui produs cristalin la dizolvarea $[(C_6H_5)_3P]_2PtCl_2$ într-o soluție de clorură de staniu(II) în acetonă.

Studiind sistemul $RhCl_3$-$SnCl_2$, prin metoda Job, Davies și colaboratorii [33] pun în evidență formarea unor ioni complecși, iar cu clorura de tetrametilenamoniu separă din soluție combinația $[(CH_3)_4N]_4\,[Rh_2Sn_4Cl_{14}]$ de culoare galbenă-orange.

Autorii au obținut, de asemenea, săruri de tetraalchil amoniu diamagnetice asemănătoare și ale altor ioni complecși.

Ionul $[Rh_2Sn_4Cl_{14}]^{-4}$ poate fi descris ca o combinație a rodiului monovalent, cu structură plan-pătrată, în care fiecare grupare $SnCl_3^-$ funcționează ca un ligand donor, folosind perechea neparticipantă, anume:



Această formulare este sprijinită de faptul că gruparea $SnCl_3^-$ poate fi înlocuită direct cu liganzi ca piridina, trifenilfosfina și monooxidul de carbon. În ultimul caz se obține combinația $[Rh(CO)_2Cl]_2$.

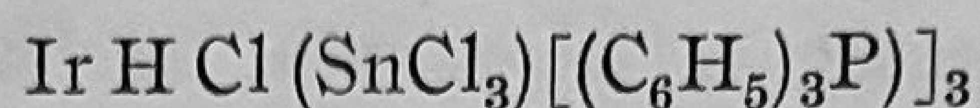
O legătură Sn-metal a fost propusă și pentru combinațiile înrudite $Mo(CO)_5\,SnCl_3$ și π-$C_5H_5Fe(CO)_2SnCl_3$ [34].

Johnson [35] a preparat seria de combinații $[(C_6H_5)_3P]_3MSnCl_3$, unde M=Cu, Ag, Au. Una din cele mai interesante caracteristici ale acestei serii este izolarea unei combinații tetracoordinate a aurului monovalent.

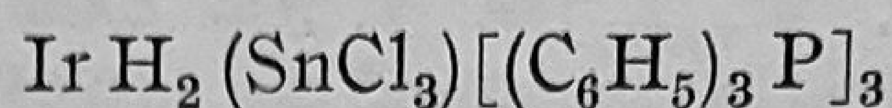
Realizarea, în aceste sisteme, a coordinării maxime se explică probabil prin formarea legăturii $d_\pi - d_\pi$ între metalul central, fosfor și staniu, care împiedică o concentrare de densitate electronică la metal.

Spectrele IR ale acestor combinații indică modificări observate, în general, la coordinarea grupării $SnCl_3$ la alți ioni metalici. Studiile efectuate în acest sens arată că există o corelație între frecvențele de valență ale grupării $SnCl_3$ și starea de oxidare a unui acid dat în compușii mononucleari. Pentru combinațiile conținînd un metal în stare de oxidare (I), frecvențele respective apar între valorile observate pentru ligandul $SnCl_3^-$ liber și combinațiile complexe ale platinei bivalente conținînd acest ligand.

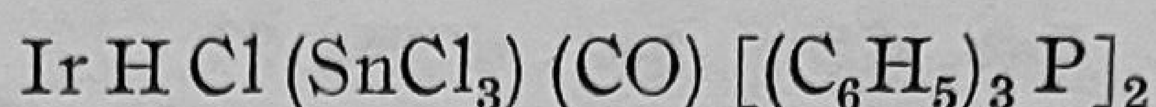
Wilkinson și colaboratorii [36] obțin o serie de combinații ale iridiului, care pe lîngă alți liganzi conțin, de asemenea, $SnCl_3^-$, și anume



$$Ir\,H\,Cl\,(SnCl_3)[(C_6H_5)_3P)]_3$$



$$Ir\,H_2\,(SnCl_3)[(C_6H_5)_3\,P]_3$$



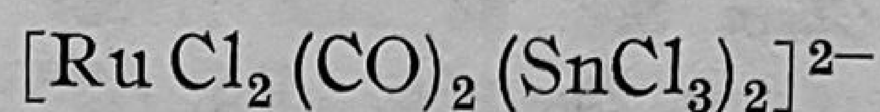
$$Ir\,H\,Cl\,(SnCl_3)\,(CO)\,[(C_6H_5)_3\,P]_2$$



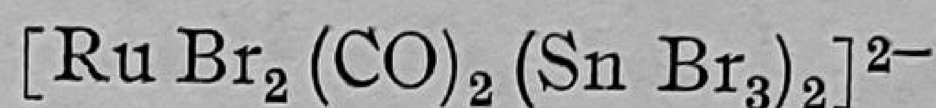
$$Ir\,Cl_2\,(SnCl_3)(CO)\,[(C_6H_5)_3\,P]$$

În toate aceste combinații, gruparea $SnCl_3^-$ acționează ca un ligand σ donor slab și manifestă un efect trans puternic ca rezultat al capacității ei de a forma legături $d_\pi - d_\pi$ cu atomul metalic central.

Kingston și Wilkinson [37] au obținut, de asemenea, combinații ale ruteniului bivalent conținînd ca ligand grupările $SnCl_3^-$ și $Sn\,Br_3^-$, și anume:



$$[Ru\,Cl_2\,(CO)_2\,(SnCl_3)_2]^{2-}$$



$$[Ru\,Br_2\,(CO)_2\,(Sn\,Br_3)_2]^{2-}$$

[1] Vleek, A. A, și Basolo, F. *Inorg. Chem.*, 5, 156, (1966)
[2] Lawson, D. N. și Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.*, (1965), 1900
[3] Duncan, J. F., Goding, R. M. și Mok, K. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1114, (1966)
[4] Figgis, B. N. și Robertson, G. B. *Nature*, 205, 694, (1965)
[5] Jensen K. A. *Inorg. Anal. Chem.*, 252, 227, (1944)
[6] Chatt, J. și Hart, F. A. *J. Chem. Soc.*, (1953), 2363
[7] Livingston, S. E. *J. Chem. Soc.*, (1965), 1994
[8] Jicha, D. C. și Busch, D. H. *Inorg. Chem.*, 1, 872, (1962); 1, 878, (1962) 1, 884, (1962)
[9] Wrathall, J. W. și Busch, D. H. *Inorg. Chem.*, 2, 1182, (1963)
[10] Shindo, H. și Brown, T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1904, (1965)
[11] Leussing, D, L., Laramy, R. E. și Alberts, G. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4 826, (1960)
[12] Perrin, D. D. și Sayce, J. G. *J. Chem. Soc.*, (1967), 82
[13] Hein, Fr., Pobloth, H. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 248, 84, (1941); 249, 293, (1942), 254, 238, (1947)
[14] Hieber, W. și Bren, R. *Chem. Ber.*, 90, 1270, (1957)
[15] Hein, Fr., Kleiner, P. și Jehn, W. *Naturwissenschaft.*, 44, 34, (1957)
[16] Piper, T. S., Lema, O. și Wilkinson, G. *Naturwissenschaft,*. 43, 129, (1956)
[17] Glocking, F. și Hooton, K. A. *J. Chem. Soc.*, (1962), (2658)
[18] Cross, R. J. și Glocking, F. *J. Chem. Soc.*, (1965), 5422
[19] Patmore, D. J. și Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.*, 5, 1405, (1966)
[20] Hieber, W. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 249, 43, (1942)
[21] Patmore, D. J. și Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.*, 5, 1586, (1966)

[22] Coffey, C. E., Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1964), 1741
[23] Kasenally, A. S., Nyholm, R. S. și Stiddard, M. H. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1884, (1964)
[24] Chiswell, B. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, (1966), 901
[25] Andres, U. și Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 539, (1967)
[26] Nyholm, R. S. și Vrieze, K. *J. Chem. Soc.*, (1965), 5337; (1965), 5331
[27] Ganorkar, M. C. *Proc. Chem. Soc.*, (1965), 22
[28] Lewis, J. și Wild, S. B. *J. Chem. Soc.*, (1966), 69
[29] Collman, J. P. și Roper, W. R. *Chem. Comm.*, (1966), 244
[30] Meyer, A. S. și Ayres, G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 267, (1955); 77, 2671, (1955)
[31] Shukla, S. K. *Ann. Chem.*, 13, 6, 1432, (1961)
[32] Cramer, R. D. și Jenner, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1691, (1963)
[33] Davies, A. G., Wilkinson, G. și Young, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1692, (1963)
[34] Gorsich, R. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2486, (1962)
[35] Johnson, M. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1588, (1966)
[36] Taylor, R. C., Young, J. F. și Wilkinson, G. *Inorg. Chem.*, 5, 20, (1966)
[37] Kingston, J. V. și Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 2708, (1966)

Capitolul **17**

COMBINAŢII COMPLEXE CU LIGANZI MAI PUŢIN OBIŞNUIŢI

În acest capitol vor fi descrise şi caracterizate cîteva clase de combinaţii complexe conţinînd ca liganzi hidrogen, oxigen, bioxid de sulf. De asemenea, vor fi considerate unele reacţii specifice combinaţiilor complexe de importanţă deosebită în procesele de activare catalitică.

1. COMBINAŢII COMPLEXE CONŢINÎND HIDROGEN CA LIGAND

Stabilitatea legăturilor metal-hidrogen în combinaţiile complexe pare să fie influenţată de o serie de factori printre care natura celorlalţi liganzi coordinaţi la ionul metalic central şi configuraţia electronică a acestuia.

Liganzii care dau cele mai stabile combinaţii de acest tip sînt aceia care determină împerecherea spinilor, adică liganzii care determină un cîmp puternic, cum sînt anionul ciclopentadienilic, CO, NO, fosfinele terţiare.

În astfel de sisteme, atomul metalic central capătă unele din proprietăţile unui element metaloidic în ceea ce priveşte proprietăţile de legare σ, ceea ce explică posibilitatea acestuia de a forma legături stabile cu hidrogenul şi cu radicalii de hidrocarburi.

Cele mai stabile combinaţii complexe de acest tip corespund formulei generale ($M R_xX_yL_z$), unde R este hidrogen, X un ligand anionic, de obicei ion halogen sau cian, iar L, un ligand neutru de tipul celor menţionaţi mai sus.

Primele combinaţii, conţinînd hidrogen ca ligand semnalate în literatura de specialitate sînt $CoH(CO)_4$ şi $Fe H_2(CO)_4$ substanţe volatile foarte nestabile.

Descoperirea în 1955 a combinaţiei $ReH(C_5H_5)_2$, urmată apoi de aceea a combinaţiei $Cr H (C_5H_5)(CO)_3$ marchează propriu-zis începutul dezvoltării chimiei combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale, conţinînd ca ligand hidrogenul.

În 1957, Chatt și colaboratorii [1] semnalează obținerea unei combinații a platinei bivalente — stabilizată prin fosfine terțiare — de forma *trans*-[Pt HCl$(PEt_3)_2$]. Deși conține o legătură metal tranzițional-hidrogen, această combinație este suficient de stabilă încît să nu fie oxidată la aer și să poată fi distilată la 130°.

Obținerea unui număr mare de astfel de combinații, descoperirea — în ultima vreme — a unor clase noi de hidruri complexe stabile ale metalelor tranziționale a permis un studiu sistematic asupra legăturii metal-hidrogen ca și asupra particularităților acestui ion ca ligand. Cercetările efectuate asupra combinațiilor de acest tip au fost stimulate, de asemenea, de faptul că studiile de difracție au arătat că hidrogenul exercită o influență importantă asupra stereochimiei lor.

În cele ce urmează vor fi discutate caracteristicele ionului hidrogen ca ligand, ca și unele particularități ale acestor combinații, după care vor fi menționate cîteva dintre cele mai reprezentative tipuri de astfel de combinații.

a. CARACTERISTICILE IONULUI HIDROGEN CA LIGAND

Stabilitatea suficient de mare și rezistența față de oxidare a multor hidruri complexe, stabilizate în special prin fosfine terțiare, a permis cercetarea proprietăților lor fizice și caracterizarea ionului hidrogen ca ligand anionic.

În general, proprietățile combinațiilor complexe de acest tip pot fi interpretate presupunînd că hidrogenul funcționează ca un ligand anionic și că metalele au valențe, numere de coordinație și configurații normale.

Ca ligand, în combinațiile complexe ale metalelor tranziționale, ionul de hidrogen se caracterizează în primul rînd printr-o comportare asemănătoare liganzilor de cîmp foarte puternic. Date cantitative asupra cîmpului creat de acest ligand sînt dificil de obținut, datorită faptului că tăria lui este așa de mare încît benzile atribuite tranzițiilor *d-d* sînt deplasate în regiunea ultraviolet, fiind astfel acoperite de benzi puternice de transfer de sarcină.

Cu toate acestea, deplasările observate pentru benzile de absorție ale acestor combinații față de combinații analoge, conținînd alți liganzi — de exemplu halogeni — conduc la concluzia că din acest punct de vedere ionul hidrogen se comportă foarte asemănător ionului CN^-, ligandul anionic, care determină cel mai puternic cîmp cristalin. Datorită acestui fapt în seria spectrochimică, ionul hidrogen trebuie să fie situat alături de ionul de CN^-.

Altă particularitate a ionului de hidrogen ca ligand în combinațiile complexe ale metalelor tranziționale, este un efect trans foarte mare. Consecințele acestui efect de labilizare asupra ligandului situat în poziție trans au fost puse în evidență, într-o serie de combinații complexe, de exemplu de platină și ruteniu, prin ușurința cu care acesta este înlocuit de alți liganzi anionici, ca și prin modificările observate în frecvența vibrației de valență respectivă metal-ligand.

Labilitatea mare a ligandului situat în trans față de hidrogen este corelată de asemenea cu lungimea mai mare a legăturii Pt-Br în combinația *trans*-

$[Pt\,H\,Br(PEt_3)_2]$, și în general, polaritatea mărită a legăturii metal-halogen. Aceasta înseamnă că prezența hidrogenului determină creșterea caracterului ionic al legăturii metal-halogen. La rîndul ei, legătura metal-hidrogen este influențată de natura ligandului anionic situat în trans față de hidrogen. Această influență se reflectă în deplasarea frecvenței vibrației de valență $\nu_{M\text{-}H}$ în funcție de natura ligandului situat în trans, cum indică datele din tabela de mai jos. După cum reiese din aceste date, frecvența de valență $\nu_{M\text{-}H}$ scade cu creșterea efectului trans al ligandului, ceea ce poate fi interpretat ca o slăbire a legăturii Pt-H în același sens.

Tabela 31

Influența liganzilor trans asupra frecvenței ν_{M-H} (cm^{-1})

X=	NO_3^-	Cl^-	Br^-	J^-	NO_2^-	SCN^-	CN^-
trans-$[PtHX(PEt_3)_2]$	2242	2183	2178	2156	2150	2112	2041
trans-$[PtHX(AsEt_3)_2]$		2174	2167	2139		2108	
trans-$[FeHX(\text{difosfine})_2]$		1849		1872			
trans-$[RuHX(\text{difosfină})_2]$		1938	1945	1948		1919	1803
trans-$[OsHX(\text{difosfină})_2]$		2039		2051		2009	

difosfină $= Et_2PCH_2CH_2PEt_2$

Datele indicate în această tabelă arată, de asemenea, că legătura metal-hidrogen nu este afectată întotdeauna în același mod de liganzii situați în poziția trans.

Astfel în seria combinațiilor de fier, ruteniu și osmiu, un halogen trans produce un efect mai mic și în direcție opusă asupra frecvenței de vibrație a hidrogenului față de efectul observat în seria platinei. Faptul că halogenii produc un efect diferit asupra hidrogenului situat în trans după cum este vorba de combinații ale elementelor din grupa platinei sau fierului, sugerează că există cel puțin două mecanisme pentru transmiterea acestui efect.

De foarte mare importanță pentru interpretarea legăturii metal-hidrogen a fost determinarea structurii moleculare a combinației $Pt\,H\,Br\,[P\,(C_2H_5)_3]_2$, [2]. Rezultatele obținute arată că cei trei atomi grei — un atom de brom și doi atomi de fosfor, trans unul față de altul — ocupă trei din cele patru poziții ale unui aranjament plan ușor distorsionat în jurul atomului metalic central. Deși nu se poate obține o dovadă directă referitoare la poziția atomului de hidrogen, pare evident că acesta ocupă cea de-a patra poziție în configurația plană, deoarece altfel n-ar exista nici un motiv ca ceilalți atomi donori să adopte configurația observată. În această combinație, hidrogenul ține deci locul unui ligand anionic oarecare, de exemplu al unui halogen. Pe această cale s-a stabilit, de asemenea, că lungimea legăturii platin-brom este ceva mai mare decît aceea calculată din suma razelor covalente.

Determinînd structura cristalină și moleculară a combinației $Pt\,H\,Cl\,(P(C_6H_5)_2C_2H_5)_2$, Eisenberg și Ibers [3] ajung la rezultate asemănătoare celor obținute pentru bromo-combinația analogă menționată mai sus. Atomii de fosfor trans unul față de altul împreună cu atomul de clor ocupă trei din cele patru colțuri ale unui pătrat, cu atomul metalic la centru. Ca și pentru

$[Pt\,H\,Br(PEt_3)_2]$, și în general, polaritatea mărită a legăturii metal-halogen. Aceasta înseamnă că prezența hidrogenului determină creșterea caracterului ionic al legăturii metal-halogen. La rîndul ei, legătura metal-hidrogen este influențată de natura ligandului anionic situat în trans față de hidrogen. Această influență se reflectă în deplasarea frecvenței vibrației de valență $\nu_{M\text{-}H}$ în funcție de natura ligandului situat în trans, cum indică datele din tabela de mai jos. După cum reiese din aceste date, frecvența de valență $\nu_{M\text{-}H}$ scade cu creșterea efectului trans al ligandului, ceea ce poate fi interpretat ca o slăbire a legăturii Pt-H în același sens.

Tabela 31

Influența liganzilor trans asupra frecvenței ν_{M-H} (cm^{-1})

X=	NO_3^-	Cl^-	Br^-	J^-	NO_2^-	SCN^-	CN^-
trans-$[PtHX(PEt_3)_2]$	2242	2183	2178	2156	2150	2112	2041
trans-$[PtHX(AsEt_3)_2]$		2174	2167	2139		2108	
trans-$[FeHX(difosfine)_2]$		1849		1872			
trans-$[RuHX(difosfină)_2]$		1938	1945	1948		1919	1803
trans-$[OsHX(difosfină)_2]$		2039		2051		2009	

difosfină = $Et_2PCH_2CH_2PEt_2$

Datele indicate în această tabelă arată, de asemenea, că legătura metal-hidrogen nu este afectată întotdeauna în același mod de liganzii situați în poziția trans.

Astfel în seria combinațiilor de fier, ruteniu și osmiu, un halogen trans produce un efect mai mic și în direcție opusă asupra frecvenței de vibrație a hidrogenului față de efectul observat în seria platinei. Faptul că halogenii produc un efect diferit asupra hidrogenului situat în trans după cum este vorba de combinații ale elementelor din grupa platinei sau fierului, sugerează că există cel puțin două mecanisme pentru transmiterea acestui efect.

De foarte mare importanță pentru interpretarea legăturii metal-hidrogen a fost determinarea structurii moleculare a combinației $Pt\,H\,Br\,[P\,(C_2H_5)_3]_2$, [2]. Rezultatele obținute arată că cei trei atomi grei — un atom de brom și doi atomi de fosfor, trans unul față de altul — ocupă trei din cele patru poziții ale unui aranjament plan ușor distorsionat în jurul atomului metalic central. Deși nu se poate obține o dovadă directă referitoare la poziția atomului de hidrogen, pare evident că acesta ocupă cea de-a patra poziție în configurația plană, deoarece altfel n-ar exista nici un motiv ca ceilalți atomi donori să adopte configurația observată. În această combinație, hidrogenul ține deci locul unui ligand anionic oarecare, de exemplu al unui halogen. Pe această cale s-a stabilit, de asemenea, că lungimea legăturii platin-brom este ceva mai mare decît aceea calculată din suma razelor covalente.

Determinînd structura cristalină și moleculară a combinației $Pt\,H\,Cl\,(P(C_6H_5)_2C_2H_5)_2$, Eisenberg și Ibers [3] ajung la rezultate asemănătoare celor obținute pentru bromo-combinația analogă menționată mai sus. Atomii de fosfor trans unul față de altul împreună cu atomul de clor ocupă trei din cele patru colțuri ale unui pătrat, cu atomul metalic la centru. Ca și pentru

bromo-derivatul analog, distanţa Pt-Cl este mai mare decît cea calculată din suma razelor. Lungimea mai mare a legăturii Pt-halogen în aceste combinaţii explică labilitatea mare a halogenului trans faţă de hidrogen.

Combinaţiile complexe ale platinei bivalente de forma indicată mai sus au momente de dipol relativ mari pentru o configuraţie trans.

Această separare de sarcină ar putea fi explicată în mod satisfăcător, admiţînd că halogenul în poziţie trans faţă de hidrogen are un caracter mult mai ionic — adică poartă o sarcină negativă mai mare — decît are în mod obişnuit un astfel de ligand în combinaţiile complexe ale platinei.

La rîndul lui, acest lucru poate fi corelat cu lungimea legăturii Pt-halogen, observată în aceste combinaţii şi cu caracterul ionic mai pronunţat al halogenului trans faţă de hidrogen, care reiese din reacţiile de deplasare.

b. STABILITATEA HIDRURILOR COMPLEXE

Pe baza datelor existente se pot face unele aprecieri referitoare la stabilitatea combinaţiilor complexe, conţinînd ionul de hidrogen ca ligand. Concluzia care se desprinde din aceste date este că stabilitatea hidrurilor complexe trebuie atribuită mai ales energiei de stabilizare a cîmpului total al liganzilor în combinaţia considerată, stabilizare care împiedică disocierea, adică formarea ionului reactiv H^-. Posibilitatea unei astfel de disocieri ar putea fi redusă de o scindare mare a nivelelor de energie *d* care ar împiedica promovarea termică a electronilor din orbitalele liante ale legăturii metal-hidrogen în orbitalele antiliante, sau în orbitalele *d* de energie mare ale ionului metalic. Cu alte cuvinte, factorul determinant în stabilizarea acestor combinaţii pare să fie energia de separare între nivelele de energie *d* neliante ocupate şi nivelele antiliante libere. Pentru a asigura stabilitatea unei astfel de combinaţii, această energie de separare trebuie să fie mai mare decît o anumită valoare critică. Din această cauză, în combinaţiile complexe în care ionul metalic central este un element uşor, numai liganzii care creează un cîmp puternic pot stabiliza legătura metal-hidrogen. Spre deosebire de aceştia, în combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale mai grele, pentru care energiile de separare sînt considerabil mai mari, stabilizarea combinaţiilor de acest tip poate fi realizată cu liganzi care produc un cîmp de tărie moderată.

O contribuţie la energia cîmpului creat de liganzi — ca factorul cel mai important în stabilizarea acestor combinaţii — o are hidrogenul însuşi, datorită cîmpului puternic pe care-l creează.

c. REACŢII CHIMICE ALE HIDRURILOR COMPLEXE

După cum se va arăta în capitolul referitor la „Reacţii chimice catalizate de combinaţii complexe", hidrurile complexe ale metalelor tranziţionale au un rol foarte important în procese catalitice ca izomerizarea olefinelor, hidrogenări omogene şi reacţii de polimerizare. Interacţia

hidrurii metalice cu sistemul olefinic C=C este o treaptă cheie în multe procese de acest fel. Cu toate acestea în foarte puține cazuri produșii de adiție au putut fi caracterizați.

Este bine cunoscut, de exemplu, faptul că etilena și alte olefine se adiționează reversibil la legătura Co-H a combinației $HCo(CO)_4$, de asemenea $[(C_2H_5)_3P]_2PtHCl$ adiționează reversibil etilena. Se presupune că aceste reacții de adiție au loc, în general, printr-un complex π-olefinic nesaturat ca intermediar, deși astfel de derivați nu sînt cunoscuți.

Spre deosebire de aceste hidrocarburi, fluoroolefinele, de exemplu, tetrafluoroetilena, deși se adiționează la o varietate de hidruri metalice pentru a da tetrafluoroetilderivați, adiția nu este reversibilă. Tratarea termică a produșilor astfel obținuți conduce nu la regenerarea hidrurii și a olefinei, ci la descompunerea lor.

Datorită stabilității lor considerabile, derivații metal-tranzițional-hidrocarbură fluorurată pot fi ușor caracterizați. La rîndul lui, acest lucru ar permite obținerea unor informații suplimentare referitoare la corelația între astfel de reacții de adiție și activitatea catalitică a multor hidruri metalice.

Datorită acestui fapt, Clark și Tsang [4] au examinat reacțiile combinației $(Et_3P)_2ClPt$ cu un număr de hidrocarburi fluorurate nesaturate.

Pe lîngă derivații fluorovinil obținuți în toate cazurile, în reacția cu C_2F_4 a fost izolat de asemenea un complex π-olefinic, anume $[C_2H_5)_2P]_2$ $PtHCl$ $(\pi\text{-}C_2H_4)$.

Stereochimia acestei combinații este nesigură. Importanța pe care o prezintă însă, constă în faptul că această combinație conține atît o legătură metal-olefină cît și o legătură metal-hidrogen, reprezentînd astfel tipul intermediarului postulat pentru multe procese catalitice.

Altă reacție caracteristică acestor combinații este aceea cu halogenurile de mercur care constituie o metodă de obținere a combinațiilor polinucleare cu legătură metal-metal.

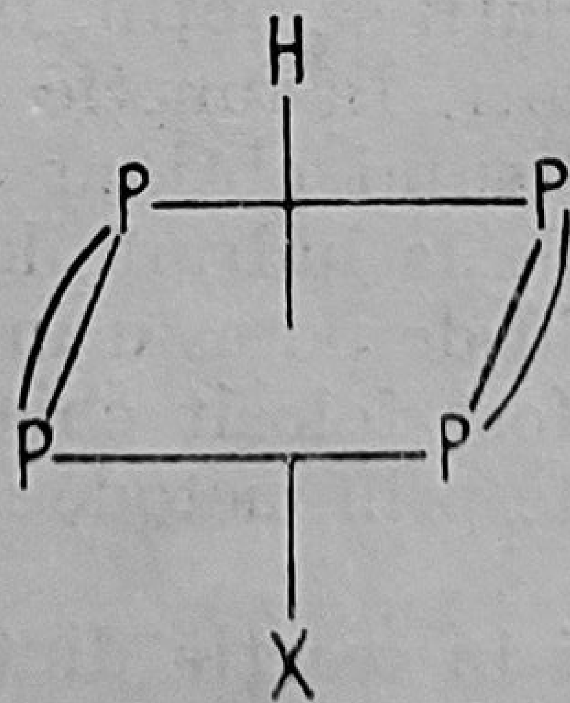
d. TIPURI DE COMBINAȚII CONȚINÎND CA LIGAND IONUL DE HIDROGEN

Aceste combinații se obțin, în general, prin reducerea halogeno-complecșilor corespunzători. În funcție de ușurința reducerii și sensibilitatea la umiditate a compusului obținut pot fi folosite diferite medii și diferiți agenți reducători, de la hidrură de litiu și aluminiu în T H F, la acid hipofosforos și hidroxid de potasiu în mediu alcoolic, la hidrazină în soluție apoasă. Uneori a fost folosit chiar hidrogenul.

Unele hidruri pot fi obținute prin metode mai mult sau mai puțin specifice.

Urmărind produșii obținuți în reacția dintre trihalogenurile de rodiu și fosfine terțiare de diferite bazicități, Sacco și colaboratorii [5] stabilesc că tipul combinației obținute depinde considerabil atît de natura fosfinei cît și de cea a solventului. Pe această cale au fost obținute combinațiile de

forma generală[Rh HX_2L_3](X=Cl, Br, J; L=PPh_3, $PEtPh_2$, PEt_2Ph).
Deoarece unele tipuri de astfel de combinații au fost menționate cu diverse ocazii — Izomerie geometrică, Efect trans — în cele ce urmează acestea vor fi completate prin alte cîteva exemple.
După cum s-a arătat, cele mai stabile combinații complexe conținînd ionul de hidrogen ca ligand sînt acelea în care legătura metal-hidrogen, este stabilizată prin fosfine sau arsine terțiare și monoxid de carbon. Din această cauză, majoritatea combinațiilor care vor fi menționate în cele ce urmează, conțin pe lîngă hidrogen, astfel de liganzi.
Dintre combinațiile tetracoordinate cele mai studiate sînt acelea ale platinei bivalente de forma generală [$PtHX(PR_3)_2$].
Chatt și Shaw [6] relatează obținerea unor combinații de această formă generală, cu configurație trans, subliniind efectul trans mare al hidrogenului. Conducînd metoda de preparare în condiții speciale (la temperatură scăzută), Bailar și Itatani [7] au reușit să izoleze și modificația cis a combinației $PtHCl[P(C_6H_5)_3]_2$.
Ambele modificații ale acestei combinații reacționează în etanol cu clorură de staniu (II) conducînd la un produs în care raportul Sn: Pt este 1:1, $(PR_3)_2PtSn\ Cl_3H$, probabil cu o legătură Pt—Sn.
Powell și Shaw [8] înregistrează spectrele de rezonanță magnetică protonică ale combinațiilor de forma [$Pt\ HX(MR_3)_2$] (unde X=ligand anionic; M=P, As; R=alchil sau aril). Combinațiile studiate arată aproximativ aceleași caracteristici spectrale. Datorită scindării prin nucleul de fosfor (P^{31}, spin 1/2, abundență naturală 100%) combinațiile conținînd trietilfosfina prezintă semnale sub formă de tripleți 1: 2:1, în timp ce acelea ale combinațiilor conținînd trietilarsina de singleți ascuțiți.
Din modificările observate în spectrele combinațiilor [$PtH(NO)_2(P\ Et_3)_2$] și [$PtH(SCN)(P\ Et_3)_2$)] la dizolvare în benzen, pot fi apreciate modificările care apar în modul de legare al liganzilor NO_2^- și SCN^- în combinațiile respective (v. Izomeria de legătură).
Dintre combinațiile octaedrice poate fi menționată seria [$Ir\ H_n\ Cl_{3-n}(PPh_3)_3$] din care s-au izolat combinațiile pentru care n=1, 2 și 3.
Altă serie de combinații complexe octaedrice, conținînd ionul de hidrogen ca ligand, corespund formulei generale *trans*-[$MHX(P-P)_2$] [9].



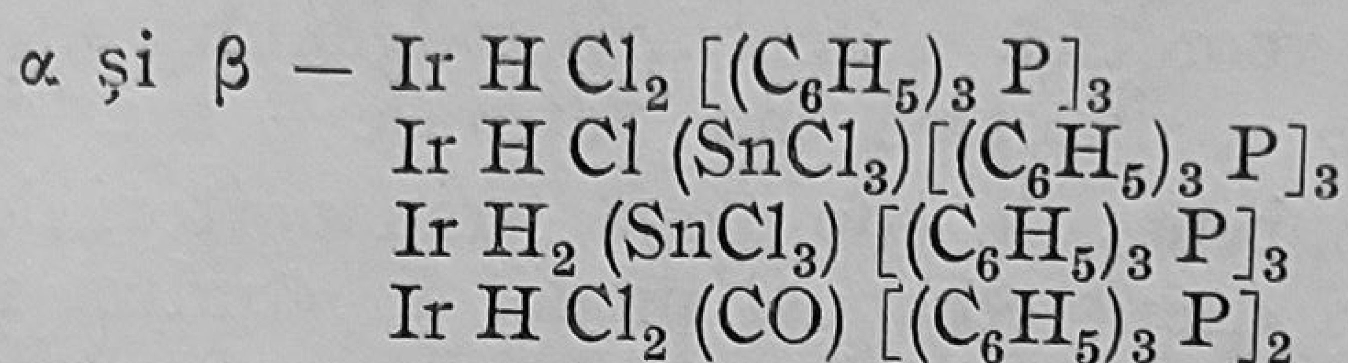
unde M=Ru, Os: X=Cl, Br, J, H, SCN, CN, NO_2 $P-P=C_2H_4(PR_2)_2$ (R=Me, Et, Ph) $CH_2-(PPh_2)_2$, o − $C_6H_4(PEt_2)_2$

Aceste combinații se caracterizează printr-o stabilitate termică considerabilă, în special cînd difosfina conține grupări aromate.

Structura trans-octaedrică a cloro-hidrurii și dihidrurii de ruteniu și osmiu a fost stabilită prin măsurători de momente de dipol și r.m.n.

Folosind reacții de formare catalizate de clorura de staniu (II), Taylor și colaboratorii [70] obțin o serie de hidruri complexe ale iridiului conținînd ca ligand și gruparea $SnCl_3^-$.

Dintre combinațiile obținute pot fi menționate:



$$\alpha \text{ și } \beta - Ir\,H\,Cl_2\,[(C_6H_5)_3\,P]_3$$
$$Ir\,H\,Cl\,(SnCl_3)[(C_6H_5)_3\,P]_3$$
$$Ir\,H_2\,(SnCl_3)\,[(C_6H_5)_3\,P]_3$$
$$Ir\,H\,Cl_2\,(CO)\,[(C_6H_5)_3\,P]_2$$

ale căror structuri au fost atribuite pe baza datelor spectrale IR și de r.m.n.

Foarte recent, Sacco și Rossi (1967) semnalează obținerea combinațiilor de forma CoH_3L_3 ($L=PPh_3$, $PEtPh_2$ PEt_2Ph). Aceste combinații au fost obținute sub forma de produși cristalini de culoare galbenă la tratarea unei suspensii de CoX_2L_2 în etanol într-o atmosferă de hidrogen sau argon cu un exces de borohidrură în prezența ligandului liber.

Combinațiile astfel obținute sînt nestabile la aer și solubile în solvenți nepolari.

Prin compararea spectrelor IR ale acestor combinații în regiunea frecvenței de valență Ir—H cu acelea obținute pentru combinația $[Ir\,H_3\,(PR_3)_3]$, autorii atribuie combinațiilor de cobalt o configurație octaedrică cu doi atomi de hidrogen în poziție trans.

La temperatura camerei și presiune atmosferică, aceste combinații reacționează ușor cu azotul molecular conform reacției:



$$Co\,H_3\,L_3+N_2 \rightleftharpoons Co\,H\,(N_2)\,L_3+H_2$$

Într-o atmosferă de azot, echilibrul este cantitativ deplasat spre dreapta, în timp ce într-o atmosferă de hidrogen spre stînga.

Combinațiile conținînd azot sînt cristaline de culoare orange, moderat stabile la aer, solubile în solvenți nepolari.

Spectrele lor de vibrație arată o bandă de absorție foarte puternică la 2060-2096 cm^{-1} atribuită vibrației de valență N—N coordinată.

2. COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND OXIGEN CA LIGAND (COMBINAȚII COMPLEXE TRANSPORTORI DE OXIGEN)

Cunoașterea modului de legare al oxigenului în transportorii de oxigen moleculari naturali ca hemoglobina sau hemocianina prezintă o importanță considerabilă pentru înțelegerea unor proprietăți fundamentale ale acestora ca reversibilitatea absorbției de oxigen și în consecință transportul de oxigen, realizat prin intermediul unor astfel de sisteme.

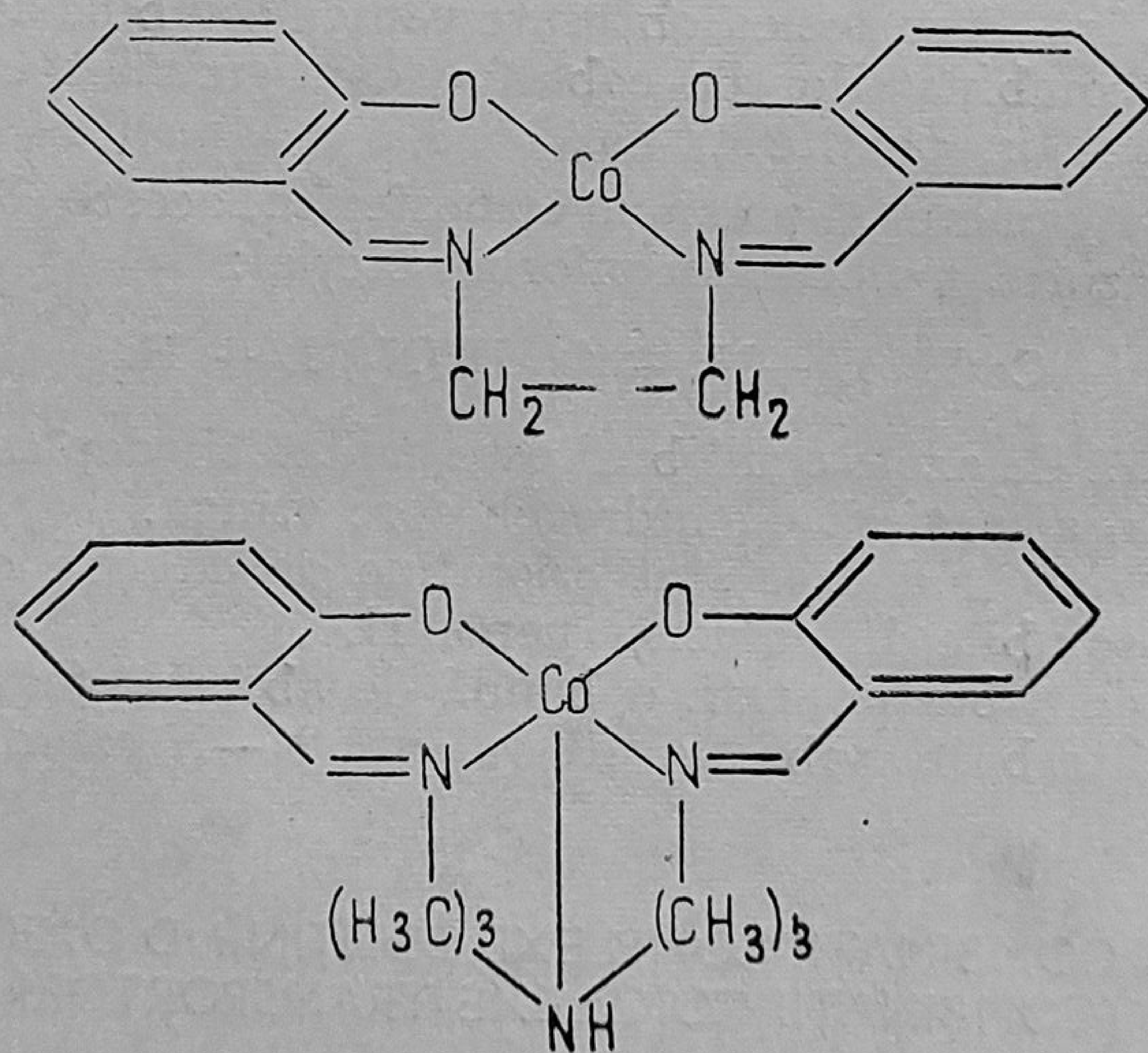
Posibilitatea unei determinări directe a modului de legare al oxigenului în aceste combinaţii — prin metode de difracţie — deşi nu exclusă, nu este cu toate acestea imediată.

Spre deosebire de aceşti produşi naturali, transportorii de oxigen moleculari sintetici, oferă — datorită simplităţii şi varietăţii lor — o serie de avantaje. Dintre acestea, cea mai importantă s-a dovedit a fi posibilitatea studierii proprietăţilor fizice şi structurale ale transportorilor ca şi ale aducţilor lor cu oxigenul. Acest lucru ar permite obţinerea unor date preţioase pentru fundamentarea teoretică a activării oxigenului molecular de către combinaţiile complexe — sintetice sau naturale — sau de către metale.

Cu alte cuvinte, combinaţiile complexe, transportori de oxigen reversibili sintetici pot servi drept compuşi model în studiul mecanismelor de oxigenare reversibilă a transportorilor de oxigen naturali foarte complicaţi şi în acelaşi timp ca mijloc de separare a oxigenului molecular din aer.

Cu toate acestea au fost efectuate foarte puţine studii sistematice asupra acestor transportori sintetici sau asupra aducţilor lor cu oxigenul, datorită în cea mai mare parte faptului că cei mai mulţi sînt nestabili sau nu suficient de bine caracterizaţi.

Primele combinaţii complexe pentru care s-a stabilit proprietatea de a transporta oxigenul, atît în stare solidă cît şi în soluţie de diverşi solvenţi sînt derivaţi substituiţi ai combinaţiilor [11]:



Acestea pot exista în mai multe modificaţii cristaline, dintre care numai unele sînt transportori de oxigen.

Oxigenarea acestor combinaţii în stare solidă modifică numărul electronilor impari. Aceasta înseamnă că rolul oxigenului absorbit este mai mult decît acela al unui ligand ţinut numai prin forţe electrostatice.

Din cercetările efectuate asupra acestei categorii de combinaţii se ajunge la concluzia că pentru absorbţia reversibilă a oxigenului, ionul metalic central trebuie să manifeste proprietatea de a exista în mai multe stări de oxidare. Cu toate acestea dacă potenţialul de oxidare al ionului metalic este prea mare — tendinţa acestuia de a pierde un electron este foarte mare — poate avea loc oxidarea ireversibilă la o stare de valenţă mai înaltă.

Din cele de mai sus reiese — ca o condiţie pentru realizarea unor astfel de sisteme transportoare de oxigen — că potenţialul de ionizare al ionului metalic central trebuie să fie situat într-un anumit domeniu, care să permită un oarecare transfer de electroni la molecula de oxigen, dar nu în măsura în care să determine oxidarea ireversibilă a ionului metalic.

Au fost, de asemenea, obţinute şi studiate din punctul de vedere considerat combinaţiile analoge celei de cobalt în care însă ionul metalic central a fost Mn(II), Fe(II), Ni(II) şi Cu(II). Pentru nici una din aceste combinaţii nu s-a observat proprietatea de a absorbi reversibil oxigenul.

Altă categorie de combinaţii complexe ale cobaltului bivalent, care absorb oxigenul reversibil sînt acelea conţinînd, ca liganzi histidina şi unii derivaţi ai acesteia, ca şi un număr mare de α- şi β-aminoacizi [12].

Combinaţiile de cupru şi nichel bivalent cu histidina nu suferă nici o modificare în prezenţa oxigenului în timp ce combinaţia fierului bivalent este oxidată ireversibil la combinaţia corespunzătoare fierului trivalent.

În seria Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) potenţialele de oxidare descresc uşor. Formarea chelatului cu histidina pare să aibă ca efect creşterea potenţialului de oxidare, ceea ce ar explica oxidarea uşoară a combinaţiilor de mangan şi fier bivalent. Potenţialele de oxidare ale nichelului şi cuprului bivalent rămîn încă suficient de mici pentru a permite o modificare a combinaţiilor respective în prezenţa oxigenului.

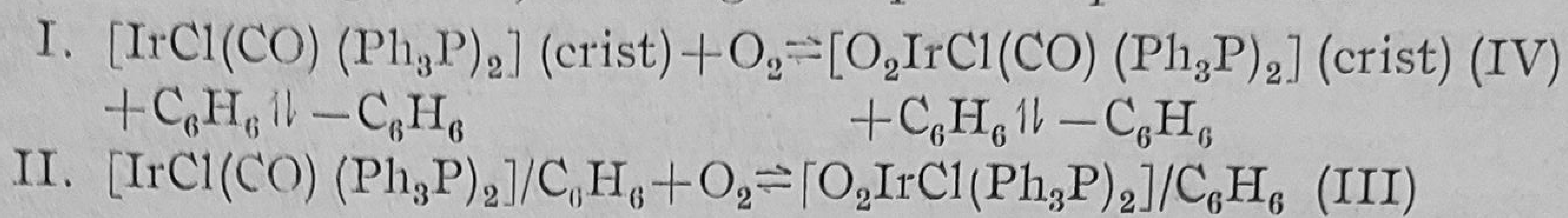
Cobaltul bivalent ocupă o poziţie intermediară, din acest punct de vedere. Pentru acest element ar fi posibilă o astfel de stare de oxidare încît să permită un echilibru între forma oxigenată pe de o parte, chelatul liber şi oxigenul liber pe de altă parte, dar insuficientă pentru a determina oxidarea cobaltului bivalent la cobalt trivalent.

Cu alte cuvinte, oxigenarea reversibilă a chelaţilor de cobalt bivalent, menţionaţi mai sus, este interpretată pe baza formării unei combinaţii în care ionul metalic central este parţial oxidat, iar molecula de oxigen parţial redusă.

Obţinerea de către Vaska [13] a transportorului de oxigen molecular, anume $IrCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$, prezintă o importanţă deosebită din punctul de vedere considerat. Aceasta rezultă în primul rînd din faptul că spre deosebire de aducţii cu oxigen menţionaţi anterior, aductul cu oxigen al acestei combinaţii $IrO_2Cl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ a putut fi obţinut în stare solidă şi datorită stabilităţii lui deosebite a putut fi complet caracterizat.

Combinaţia $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ absoarbe oxigen molecular — o moleculă pentru fiecare atom metalic — pe care, la reducerea presiunii îl cedează.

Ecuațiile de oxigenare și dezoxigenare pot fi reprezentate:



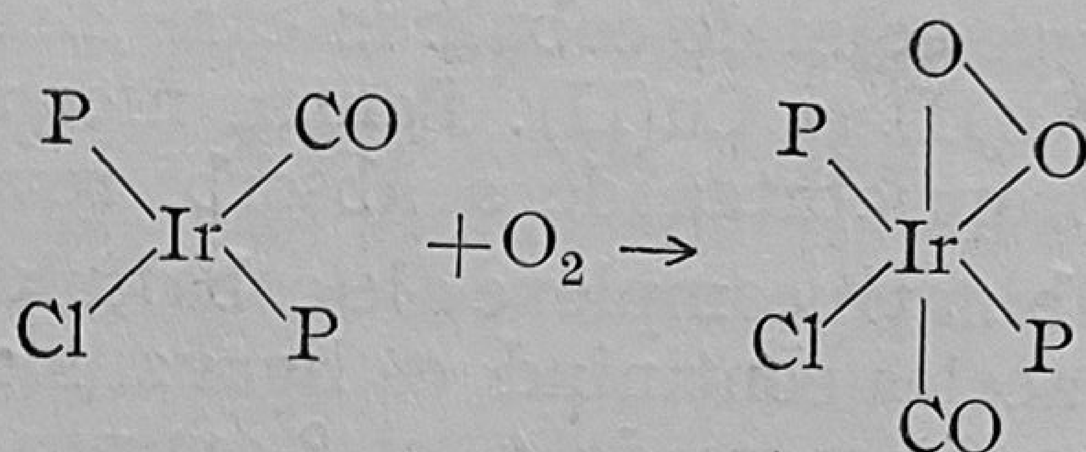
I. $[IrCl(CO)(Ph_3P)_2]$ (crist) $+ O_2 \rightleftharpoons [O_2IrCl(CO)(Ph_3P)_2]$ (crist) (IV)
$+C_6H_6 \upharpoonleft\downharpoonright -C_6H_6$ $\qquad$ $+C_6H_6 \upharpoonleft\downharpoonright -C_6H_6$

II. $[IrCl(CO)(Ph_3P)_2]/C_6H_6 + O_2 \rightleftharpoons [O_2IrCl(Ph_3P)_2]/C_6H_6$ (III)

Viteza de oxigenare este mai mică decît aceea stabilită pentru transportorii de oxigen conținînd cobalt.

La temperatura ambiantă, cristalele aductului sînt relativ rezistente față de dezoxigenare, cu toate acestea la temperaturi ridicate, dezoxigenarea poate fi efectuată ușor.

Deși pentru formularea structurală a acestei combinații există mai multe posibilități, cea care pare a fi compatibilă cu datele disponibile este aceea propusă de Vaska, și anume:



Aductul cu oxigen este astfel formulat ca un peroxid molecular al iridiului trivalent, cu ambii atomi de oxigen legați la același atom central.

Această formulare este confirmată pe de o parte de datele de greutate moleculară și măsurători de conductibilitate care indică prezența unui monomer neionic; de spectrul IR care arată că oxigenul nu este asociat cu ceilalți liganzi, de exemplu sub formă de oxid de trifenil fosfină, nici nu este prezent ca o grupare hidroxil; iar pe de altă parte de faptul că pe cale chimică s-a pus în evidență prezența unei grupări peroxo.

În spectrul de vibrație al acestei combinații apare o absorbție nouă puternică la 860 cm^{-1}, atribuită grupării metal-peroxo.

Diamagnetismul acestei combinații indică prezența iridiului trivalent, iar momentul de dipol arată poziția trans a celor două molecule de fosfină.

Pe baza datelor indicate mai sus, reacția combinației $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ cu oxigenul poate fi interpretată ca o oxidare a combinației de iridiu monovalent (spin-împerecheat d^8) la o peroxo-combinație a iridiului trivalent, hexacoordinat (spin-împerecheat d^6).

Interesul pe care îl prezintă modul de legare al oxigenului molecular la un metal tranzițional, în aductul unui purtător de oxigen molecular sintetic a condus la determinarea structurii cristaline și moleculare a combinației $[IrO_2Cl(CO)(PPh_3)_2]$ [14].

Rezultatele obținute pe această cale confirmă structura moleculară propusă de Vaska — pe baza datelor spectroscopice — procurînd o serie de detalii referitoare la modul de legare al oxigenului molecular la atomul de iridiu.

Atomul metalic central, cei doi atomi de oxigen, gruparea carbonil și atomul de clor sînt coplanare, atomii de fosfor trans fiind situați deasupra și dedesubtul acestui plan.

Acest compus poate fi descris fie ca o combinație a iridiului pentacoordinat, fie hexacoordinat.

Dacă gruparea O_2 este considerată ca un ligand bidentat atunci aranjamentul în jurul atomului metalic central este acela al unui octaedru distorsionat dacă însă gruparea O_2 este considerată ca un ligand monodentat atunci dispoziția liganzilor este aceea a unei bipiramide trigonale.

Cei doi atomi de oxigen sînt echidistanți față de atomul de iridiu, cu distanța medie Ir—O de 2,07 A°. Lungimea legăturii O—O de $1,30 \pm 0,03$ A° este intermediară între acelea observate în molecula O_2(1,21 A°) și ionul O_2^{2-} (1,49 A°), fiind foarte apropiată de lungimea legăturii O—O caracteristică ionului O_2^- (1,2 A°).

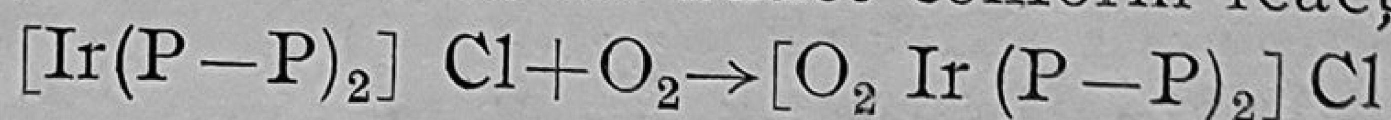
Concluzia importantă care se desprinde din aceste date structurale, cu privire la legarea oxigenului este pe de o parte echivalența celor doi atomi de oxigen coordinați, iar pe de altă parte constatarea că distanța O—O este mai mare decît aceea din oxigenul molecular, dar mult mai mică decît aceea într-un perioxid tipic. Echivalența atomilor de oxigen, este concordantă cu modelul lui Griffith al legăturii π a oxigenului molecular la fier în hemoglobină — de asemenea un transportor de oxigen 1:1.

Faptul că absorbția oxigenului este reversibilă și că lungimea legăturii O—O este considerabil mai mică decît aceea observată într-un peroxid tipic, sînt concordante cu ideile lui Martin și Calvin după care reversibilitatea depinde probabil de un anumit transfer de electroni de la metal la oxigen, insuficient pentru a realiza oxidarea ireversibilă a metalului.

Deoarece distanța O—O este foarte apropiată de aceea observată pentru ionul O_2^- în cazul considerat al combinațiilor de iridiu, transferul de electroni poate fi apreciat la aproximativ un electron.

În felul acesta, starea de oxidare formală a iridiului ar corespunde la Ir(II), combinația fiind încă diamagnetică. (În combinații de acest tip, ideea unei stări de oxidare este, în general, puțin indicată.)

Altă combinație pentru care Vaska și Catone [15] au stabilit proprietatea de a fixa oxigenul este [Ir(P—P)$_2$]Cl (unde P—P este $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$). În soluție de cloroform sau alcoolică, această combinație reacționează cu oxigenul molecular, conducînd la un aduct conform reacției:



$$[Ir(P-P)_2]\ Cl + O_2 \rightarrow [O_2\ Ir\ (P-P)_2]\ Cl$$

În spectrul IR al acestei combinații apare o bandă la 845 cm^{-1} care prin analogie cu $[O_2\ Ir\ Cl(CO)(PPh_3)_2]$ este atribuită vibrației de valență Ir—O_2.

Reacția inversă celei indicate mai sus nu poate fi efectuată prin îndepărtarea oxigenului din soluțiile aductului. Dezoxigenarea aductului solid pare să aiqă loc deasupra temperaturii de 150°.

Aceasta înseamnă că aductul cu O_2 ca de altfel și cel cu H_2 al combinației [Ir(P—P)$_2$]Cl prezintă o stabilitate disociativă considerabil mai mare decît combinațiile corespunzătoare derivate de la $[Ir\ Cl\ (CO)(P\ Ph_3)_2]$.

Pentru lămurirea completă a problemelor structurale pe care le ridică aceste combinații, este fără îndoială necesară obținerea de noi transportori de oxigen sintetici de stabilitate suficientă pentru ca alte structuri moleculare ale aducților respectivi cu oxigenul să poată fi determinate.

3. COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND CA LIGAND MOLECULA SO_2

Bioxidul de sulf este pînă acum un ligand relativ rar întîlnit în chimia combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale.

Primele combinații conținînd această moleculă ca ligand, semnalate în literatura de specialitate, sînt aminele de ruteniu descrise de Glen și Rehm [16]. Alte două lucrări mai recente descriu doi derivați ai carbonililor de fier cu SO_2 ca ligand și o combinație a manganului.

Deoarece aminele de ruteniu sînt singurele combinații bine caracterizate conținînd acest ligand, Vogt [17] a întreprins recent un studiu spectral și structural detaliat asupra acestor combinații.

Pe această cale s-au obținut o serie de date referitoare la modul de legare al moleculei SO_2 la ionul metalic central, la efectul coordinării asupra frecvențelor de vibrație ale moleculei ligandului și s-au determinat parametrii legăturii.

Astfel s-a stabilit că în combinația $[Ru(NH_3)_4(SO_2)Cl]^+$, molecula SO_2 funcționează ca ligand monodentat coordinat la ionul metalic central prin sulf, lungimea legăturii S—O și unghiul de legătură O—S—O sînt aproximativ aceleași ca în molecula SO_2 solidă.

Coordinarea prin sulf a acestei molecule putea fi anticipată. În general, liganzii conținînd atît sulf cît și oxigen preferă coordinarea prin sulf în sistemele în care ionul metalic central conține electroni în orbitale de energie joasă care pot forma legături π cu orbitalele d vacante ale sulfului.

Pentru interpretarea datelor spectrale IR trebuie să se țină seama de faptul că atomul de sulf al moleculei SO_2 poate fi privit ca un donor σ slab, iar datorită disponibilității orbitalelor vacante $d\pi$ sau antiliante $p\pi$, ca un acceptor π moderat.

În combinațiile studiate, frecvențele vibrațiilor de valență ale bioxidului de sulf sînt mai joase, față de acelea ale ligandului necoordinat. Acest lucru poate fi explicat pe baza acelorași factori care determină frecvențe de valență C—O mai scăzute în carbonilii metalici față de monoxidul de carbon liber.

În metal-carbonili însă efectul este mult mai mare decît în combinațiile complexe cu bioxid de sulf.

Interpretate în acest sens, datele obținute conduc la concluzia că prin acoperirea orbitalelor π antiliante ale ligandului SO_2 cu orbitalele d neliante ocupate ale ruteniului ordinul legăturii S—O scade, iar cel al legăturii Ru—S crește.

Datele spectrale IR și de raze X preliminare obținute pentru combinațiile $[Ru(NH_3)_4(SO_2)Br]Br$, $[Ru(NH_3)_5(SO_2)]Cl_2$ și $[Ru(NH_3)_5(SO_2)]Br_2$ arată că în fiecare caz ligandul SO_2 este coordinat prin sulf.

Vaska și Bath [18] au stabilit că bioxidul de sulf face parte dintre speciile moleculare care formează cu combinația $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ aducți stabili în stare solidă.

În soluție benzenică sau în toluen, această combinație reacționează aproape instantaneu cu bioxidul de sulf gazos (la 25°) conducînd la o soluție de culoare verde, din care prin ședere se depun cristale verzi. Substanța astfel obținută este diamagnetică și stabilă la aer. La încălzire pierde bioxid de sulf, conducînd la substanța de la care s-a plecat:



$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]+SO_2 \rightleftharpoons [(SO_2)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$$

Combinația analogă de rodiu $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$ reacționează în soluție cu bioxidul de sulf pentru a da un aduct 1:1 de culoare verde-gălbuie $[(SO_2)RhCl(CO)(PPh_3)_2]$, izostructural cu aductul corespunzător de iridiu.

Spectrele IR ale combinațiilor astfel obținute procură o serie de date referitoare la modul de legare al ligandului bioxid de sulf.

Ca și în cazul metal-carbonililor, cu care aceste combinații se aseamănă, este de așteptat ca frecvențele de valență S—O să fie cu atît mai mici cu cît cedarea electronilor π de la metal la ligandul SO_2 are loc într-o măsură mai mare. Cu alte cuvinte, o stare de oxidare joasă și / sau un număr de coordinație mic al atomului metalic central ar fi de așteptat să determine un ordin de legătură S—O mai mic. Datele prezentate în tabela de mai jos ilustrează acest lucru.

Tabela 32

Frecvențele de vibrație (în cm^{-1}) ale ligandului SO_2 în combinații complexe

Combinația	ν_1 (sim.)	ν_2 (asim.)	ν (deform.)
SO_2, solid	1 147	1 330, 1 308	521
$[RuCl(SO_2)(NH_3)_4]Cl$	1 100	1 301, 1 278	552
$[Mn(C_2H_5)(SO_2)(CO)_2]$		1 282	
$[RhCl(CO)(SO_2)(PPh_3)_2]$	1 057	1 214, 1 188	
$[IrCl(CO)(SO_2)(PPh_3)_2]$	1 048	1 198, 1 185	559
$[Fe_2(SO_2)(CO)_8]$	1 048	1 209	

Alte informații asupra naturii combinațiilor complexe conținînd ca ligand bioxid de sulf se pot obține din compararea frecvențelor de deformare ale carbonilului în diverșii aducți ai combinației $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$. Prezența altor liganzi (O_2, SO_2, HCl, CH_3J, J_2, Br_2, Cl_2) în sfera de coordinare a acestei combinații determină deplasări în frecvența de deformare a monoxidului de carbon către valori mai mari. Mărimea acestei deplasări poate fi privită ca o măsură a gradului de oxidare al combinației inițiale. Pe baza unor astfel de date pare indicat de a formula aductul $[(SO_2)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ ca o combinație a iridiului bivalent conținînd formal ionul SO_2^-. (În acest caz, diamagnetismul observat ar putea fi interpretat ca rezultînd din împerecherea spinului impar al ionului SO_2^- cu acela al iridiului bivalent, de configurație d^7).

La Placa și Ibers [19] au determinat structura cristalină și moleculară a aductului cu bioxid de sulf: $[(SO_2)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

Rezultatele obţinute pe această cale au stabilit că iridiul este pentacoordinat, poliedrul de coordinare fiind o piramidă tetragonală cu cei doi atomi de fosfor trans, atomul de clor şi molecula CO, în planul bazei şi sulful moleculei SO_2 la vîrf. Caracteristica cea mai interesantă a acestei structuri este legătura Ir—SO_2. Datele obţinute anume, o legătură Ir—S ($2,49 \pm 0,01$A°) lungă, neplanaritatea grupării Ir—SO_2, apropierea mai mare decît cea obişnuită a atomului de iridiu de planul bazei conduc la concluzia unei legături slabe a moleculei de SO_2.

Spre deosebire de aceasta, în combinaţia $[RuCl(NH_3)_4SO_2]Cl$, molecula SO_2 este foarte diferit legată. Configuraţia acestei combinaţii este aceea a unui octaedru uşor distorsionat. Distanţa Ru—S este numai 2,072 A°, iar porţiunea Ru—SO_2 este plană.

Diferenţa mare în lungimea legăturii metal-SO_2 în cele două combinaţii considerate se reflectă şi în geometria proprie moleculei SO_2.

În concordanţă cu legătura Ir—S slabă, în combinaţia de iridiu, geometria acestei molecule nu diferă mult de la aceea a bioxidului de sulf solid, dar diferă de geometria moleculei SO_2 din combinaţia de ruteniu.

4. REACŢII DE ADIŢIE ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Pentru combinaţiile complexe ale unor elemente din grupa a VIII-a, cu configuraţia d^8, în general plan-pătrate — ale Pd(II), Ir(I), Rh(I) — ca şi pentru unele combinaţii pentacoordinate — de exemplu, ale ruteniului (0)—, în care ionul metalic central are aceeaşi configuraţie d^8, s-a stabilit proprietatea de a adiţiona o varietate de molecule covalente, ca: hidrogen, halogeni, hidracizi, oxigen, iodură de metil, pentru a forma combinaţii complexe cu configuraţie d^6, în general, hexacoordinate. Combinaţiile pentacoordinate reacţionează cu pierderea unui ligand neutru ca monoxidul de carbon.

Obţinerea unor combinaţii tetracoordinate de iridiu (I) susceptibile de a participa la reacţii chimice necunoscute pînă atunci a stimulat în ultima vreme studiul acestor reacţii de adiţie oxidativă atît din punct de vedere al produşilor obţinuţi cît şi al posibilităţilor noi pe care le oferă în înţelegerea mecanismului reacţiilor catalitice omogene.

Combinaţia care a determinat în cea mai mare măsură această dezvoltare $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ obţinută de Vaska, arată o reactivitate surprinzătoare faţă de un număr mare de molecule covalente dintre care unele au fost menţionate în capitolele anterioare.

Această combinaţie prezintă proprietăţi deosebit de convenabile pentru cercetarea comportării ei chimice.

În stare solidă este stabilă la aer, de asemenea stabilă din punct de vedere termic; reacţiile acestei combinaţii reprezintă o adiţie la specia tetracovalentă, care conduce la formarea combinaţiilor octaedrice ale iridiului (III).

Aceste reacții sînt, în general, însoțite de deplasări caracteristice ale frecvenței de valență a grupării CO coordinată.

Combinația tetracoordinată $[Ir(P—P)_2]X$ (unde P—P este bi(1, 2-difenilfosfină) etan$=Ph_2PCH_2PPh_2$) pare să reprezinte al doilea tip de combinație capabilă de a activa în mod omogen în soluție molecule ca H_2, O_2, CO etc. și de a forma aducți izolabili și bine definite 1:1, cu toate aceste molecule.

Într-o măsură mai mică, aceeași proprietate a fost semnalată și pentru combinațiile analoge de rodiu, anume $[RhY(CO)(PPh_3)_2]$ (unde Y este un ligand anionic monodentat) și $[Rh(P—P)_2]Y$.

Studiile efectuate asupra reacțiilor de adiție oxidative ale combinațiilor complexe d^8 conduc la concluzia că în grupa a VIII-a, tendința de formare a aducților stabili cu configurația d^6 crește de la elementele primului șir la cel de-al 3-lea și de la dreapta la stînga.

În felul acesta, cea mai mare tendință de a participa la astfel de reacții se poate prevedea pentru combinațiile de Ir(I), Ru(0) și Os(0).

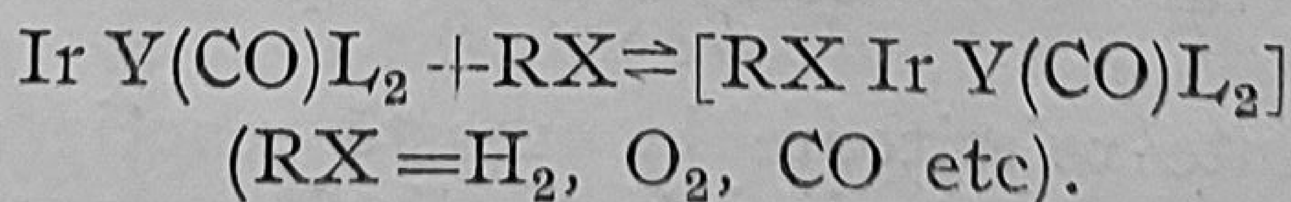
Cercetarea acestor reacții de adiție își are originea în ideea că astfel de combinații în care ionul metalic central se găsește într-o stare de valență joasă și este coordinativ nesaturat, se comportă ca baze chiar față de un astfel de „acid slab“, cum este molecula de hidrogen.

Din compararea stabilităților de disociere ale aducților celor două combinații $[Ir(P—P)_2]Cl$ și $[IrXCO(PPh_3)_2]$ se ajunge la concluzia că în prima combinație, iridiul pare a fi într-o stare de valență ceva mai joasă, adică chelatul respectiv este un reducător sau bază mai puternică decît în cea de-a doua combinație.

Reacțiile de adiție ale combinației $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ — de altfel cele mai studiate — cu molecule covalente, ca etilena, CO, SO_2 etc. au condus la produși de adiție reversibili, în care moleculele respective rămîn nedisociate. Pe lîngă acestea au fost studiate și reacțiile de adiție ale moleculelor heteronucleare care disociază și care conduc la combinații complexe hexacoordinate.

Proprietatea combinațiilor de tipul celor indicate mai sus de a reacționa reversibil cu molecule covalente ca H_2, O_2, CO, etilenă, NO, SO_2, prezintă o importanță considerabilă. Această proprietate a condus la ideea că speciile activate în cataliză, inaccesibile unei observații directe sau sigure își pot găsi modele stabile printre compușii de coordinație ai metalelor tranziționale.

Pentru a stabili factorii care determină reversibilitatea acestor reacții, Vaska (1967) întreprinde un studiu sistematic comparativ asupra reacțiilor de adiție de forma generală:



$$IrY(CO)L_2 + RX \rightleftharpoons [RX\,IrY(CO)L_2]$$
$$(RX = H_2,\ O_2,\ CO\ \text{etc}).$$

Cercetările efectuate au urmărit în primul rînd să stabilească o corelație între reversibilitatea reacțiilor de acest tip și natura moleculei RX, care se adiționează. Pentru aceasta au fost comparate stabilitățile relative față de disociere ale unei serii de aducți ale aceleiași combinații complexe — în general ale $[IrCl(PPh_3)_2]$ — cu diferite molecule RX. Rezultatele obținute

arată că, în general, stabilitatea aductului pare să fie proporțională cu afinitatea pentru electroni sau „aciditatea" moleculei adiționate.

„Aciditatea" unor molecule ca H_2 și O_2 poate fi înțeleasă în sensul acoperirii în procesul „activării" a orbitalelor antiliante vacante sau parțial vacante ale acestor molecule cu orbitalele ocupate ale metalului.

Cînd legătura R—X, în molecula care se coordinează este relativ slabă, aceasta poate disocia cu formarea a două legături R—M—X, ceea ce conduce la aducți hexacoordinați ca în cazul moleculelor H_2, HCl, Cl_2 și specii înrudite. Pentru moleculele care conțin legături multiple ca O_2, C_2H_4 și CO, s-a stabilit că adiția conduce numai la o reducere parțială a ordinului legăturii lor, aducții formați reprezentînd combinații complexe formal pentacoordinate.

Rezultatele obținute referitor la măsura în care combinația complexă însăși și diferiții ei componenți contribuie la reversibilitatea acestor reacții conduc la concluzia generală menționată mai sus, și anume: mărimea transferului de electroni la molecula adiționată și stabilitatea față de disociere a aductului sînt proporționale cu bazicitatea combinației complexe care reacționează.

„Bazicitatea" unei combinații tetracoordinate de tipul celor indicate mai sus este, în general, o proprietate la care contribuie mai mulți factori.

Sisteme ușor reversibile par să fie acelea pentru care liganzii pot funcționa atît ca donori cît și ca acceptori, adică sisteme ai căror liganzi să poată compensa cel puțin parțial, modificarea reversibilă a densității de electroni, care se produce la ionul metalic central, în cursul unei astfel de reacții.

Examinarea din acest punct de vedere a sistemelor reversibile cunoscute arată că liganzii respectivi — trifenil-fosfina, $SnCl_3^-$, porfirina etc. — sînt atît donori σ cît și acceptori π.

Pe lîngă oxigen și bioxid de sulf, reacții menționate mai sus, combinația $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ reacționează reversibil în soluție în condiții normale cu monoxidul de carbon [20], o moleculă pe atom metalic, conform reacției $[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + CO \rightleftharpoons [(CO)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

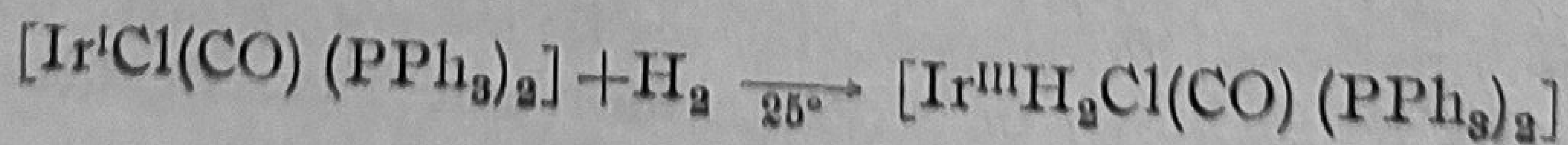
Pe lîngă oxidarea reversibilă, această proprietate constituie altă analogie între sistemul $[IrClCO(PPh_3)_2]$ și transportorii de oxigen naturali.

Aductul $[(CO)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ pare a fi stabil în atmosferă de oxid de carbon atît în stare solidă cît și în soluție. La aer are loc atît reacția inversă celei indicate mai sus cît și o reacție a acestuia cu oxigenul.

Datele spectrale IR conduc la concluzia că în combinația $[(CO)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ legătura metal—CO este de același tip ca cea găsită în carbonilul metalic.

Rezultatele obținute referitoare la această reacție de adiție reversibilă contribuie la înțelegerea naturii intermediarilor în reacțiile catalitice în care monoxidul de carbon este un reactant.

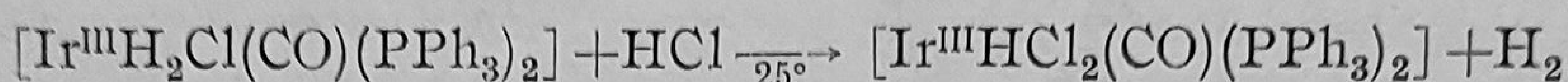
Complexul lui Vaska adiționează, de asemenea, hidrogen molecular, conform reacției



$$[Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2] + H_2 \xrightarrow{25^\circ} [Ir^{III}H_2Cl(CO)(PPh_3)_2]$$

Analiza elementară, determinările de greutate moleculară, spectrul IR, caracterul de neelectrolit, diamagnetismul şi reacţiile combinaţiei astfel obţinute conduc la concluzia că aceasta este cel mai bine formulată ca o dihidrură moleculară a iridiului trivalent [21].

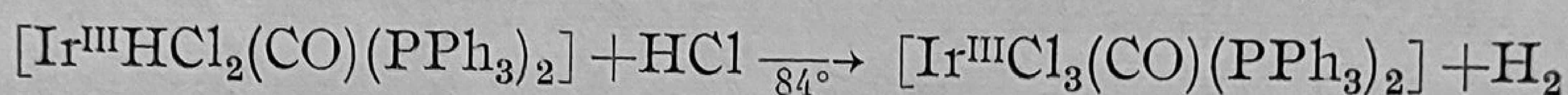
Cu deuteriu se obţine combinaţia corespunzătoare: $[IrD_2Cl(CO)(PPh_3)_2]$. Dihidrura este stabilă în aer, dar e sensibilă la lumină. Reacţionează cu acidul clorhidric (în eter) pentru a da hidrogen molecular conform reacţiei:



$$[Ir^{III}H_2Cl(CO)(PPh_3)_2] + HCl \xrightarrow[25°]{} [Ir^{III}HCl_2(CO)(PPh_3)_2] + H_2$$

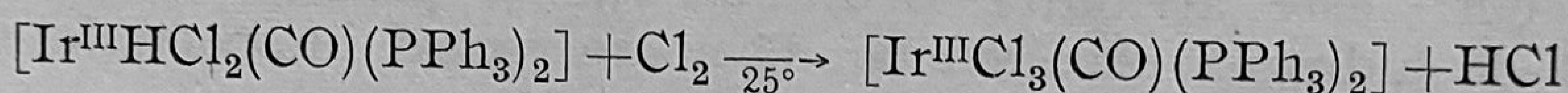
Monohidrura astfel obţinută reprezintă aceeaşi combinaţie ca cea obţinută prin adiţia directă a acidului clorhidric la $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

Aceasta înseamnă că ultima reacţie poate fi descrisă ca o oxidare formală a iridiului monovalent la iridiu trivalent. Acest lucru este confirmat şi de o serie de alte reacţii, şi anume: o suspensie din combinaţia $[IrHCl_2(CO)(PPh_3)_2]$ refluxată cu o soluţie saturată de acid clorhidric în 1, 2-dimetoxietan conduce la o tricloro-combinaţie respectivă, conform reacţiei:

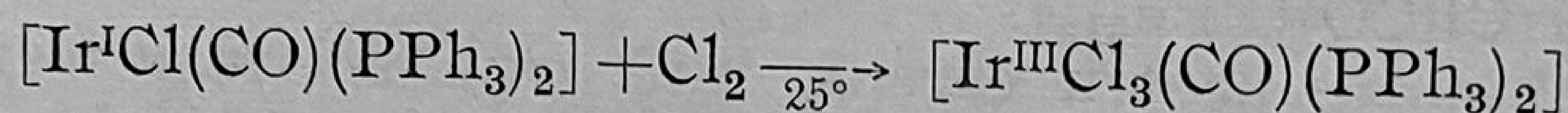


$$[Ir^{III}HCl_2(CO)(PPh_3)_2] + HCl \xrightarrow[84°]{} [Ir^{III}Cl_3(CO)(PPh_3)_2] + H_2$$

Aceeaşi combinaţie poate fi, de asemenea, obţinută prin reacţiile:

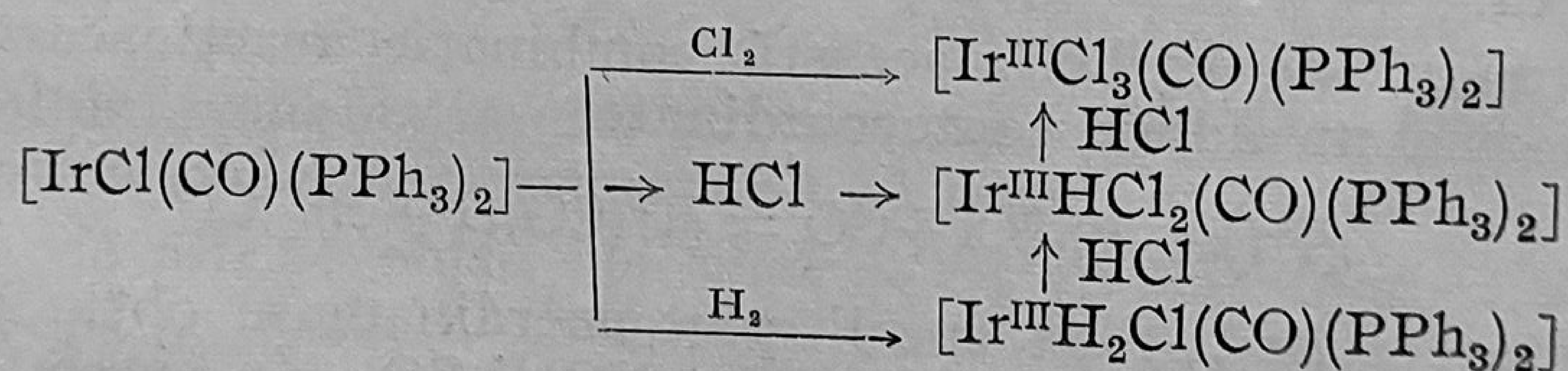


$$[Ir^{III}HCl_2(CO)(PPh_3)_2] + Cl_2 \xrightarrow[25°]{} [Ir^{III}Cl_3(CO)(PPh_3)_2] + HCl$$



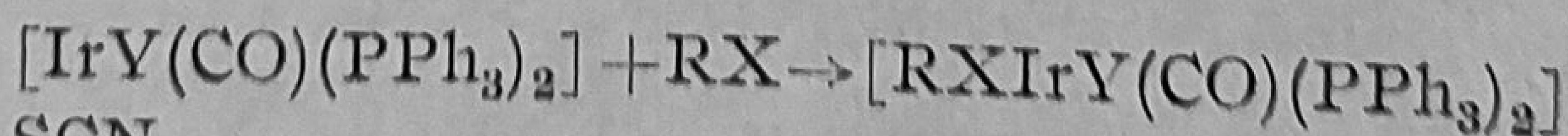
$$[Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2] + Cl_2 \xrightarrow[25°]{} [Ir^{III}Cl_3(CO)(PPh_3)_2]$$

Relaţiile între reacţiile descrise mai sus pot fi reprezentate schematic:



Echivalenţa moleculelor H_2, HCl şi Cl_2 în reacţiile primare menţionate mai sus, arată că acestea trebuie să fie considerate ca nişte acizi Lewis, adică specii care acceptă electroni de la iridiu monovalent pentru formarea legăturii covalente.

Pentru elucidarea mecanismului reacţiilor de adiţie oxidativă ale moleculelor heteronucleare, Vaska [22] a întreprins un studiu asupra adiţiei hidracizilor în stare gazoasă la combinaţia *trans*-$[IrY(CO)(PPh_3)_2]$ solidă, conform reacţiei



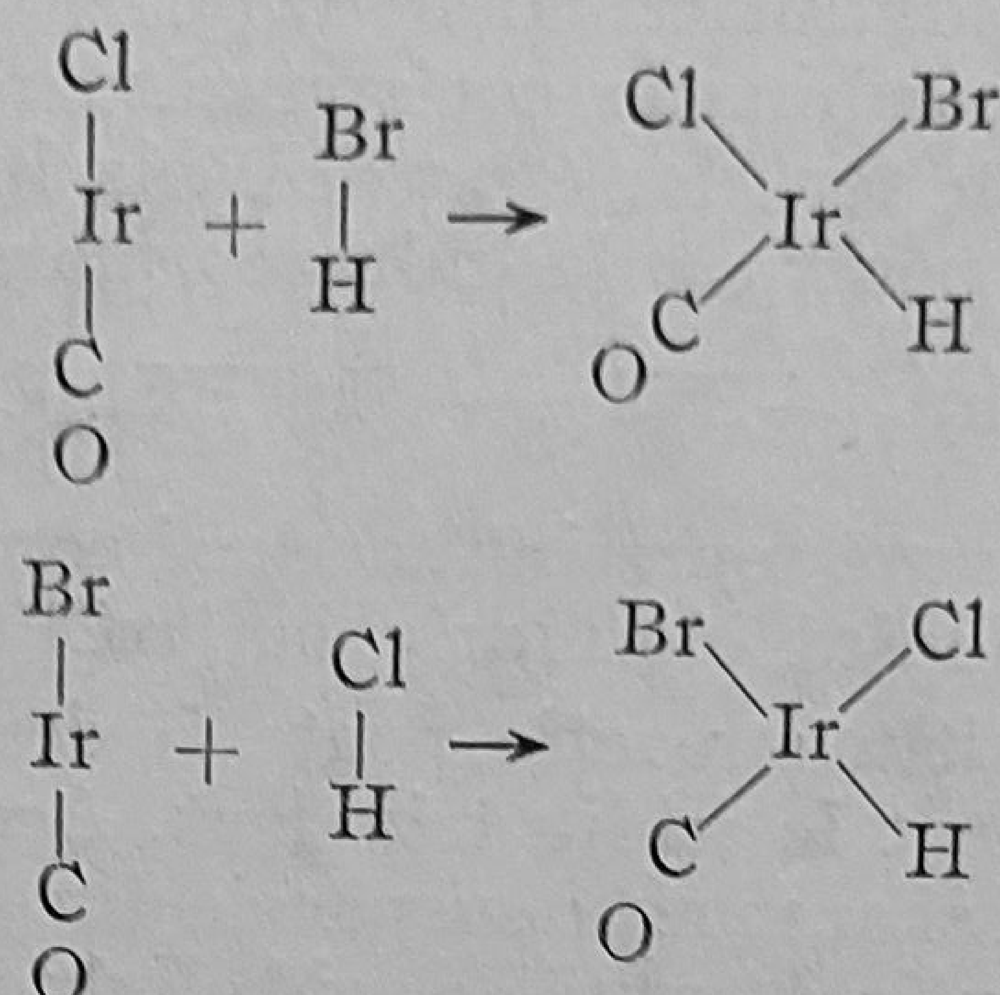
$$[IrY(CO)(PPh_3)_2] + RX \rightarrow [RXIrY(CO)(PPh_3)_2]$$

Y = Cl, Br, J, SCN

RX = HF, HCl, DCl, HBr, H_2S

Structurile moleculare ale aducţilor hexacoordinaţi astfel obţinuţi au fost stabilite pe baza spectrelor lor de vibraţie.

Pe baza acestor date s-a ajuns la concluzia unei adiții stereospecifice a hidracizilor la combinația complexă. Astfel molecula HX se adiționează în poziție cis, în așa fel încît hidrogenul ocupă poziția trans față de halogenul inițial (Y):



(cele două molecule de fosfină care nu sînt indicate, sînt normale la planul hîrtiei).

Acest mecanism este confirmat de frecvențele vibrației de valență Ir—Cl. În concordanță cu efectul trans mare al ligandului hidrogen, banda de la circa 267 cm^{-1} este atribuită frecvenței $\nu_{Ir—Cl}$, pentru clorul situat în trans față de hidrogen. Această bandă apare numai în spectrele aducților combinației $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

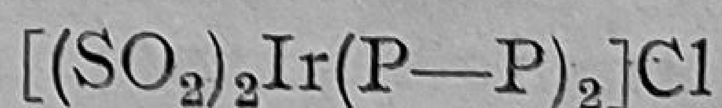
O altă combinație pentru care — după cum s-a mai menționat — s-a stabilit o reactivitate mare față de o varietate de molecule covalente este $[Ir(P—P)_2]Cl$.

Cu monoxidul de carbon, această combinație reacționează reversibil pentru a forma un aduct pentacoordinat:



$$[Ir(P—P)_2]Cl + CO \rightleftharpoons [Ir(CO)(P—P)_2]Cl$$

stabil în stare solidă. Alte specii pentacoordinate se obțin prin reacția acestei combinații cu molecule ca PF_3, NO și SO_2. În exces, bioxidul de sulf și oxidul de azot conduc la compuși hexacoordinați:



$$[(SO_2)_2Ir(P—P)_2]Cl$$



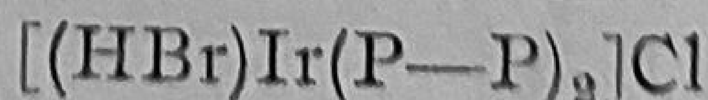
$$[(NO_2)_2Ir(P—P)_2]Cl$$

Ultima combinație rezultă prin reacția cu un exces de NO în aer.

Hidracizii în stare gazoasă și halogenii reacționează aproape instantaneu cu combinația în stare solidă, conducînd la formarea aducților respectivi hexacoordinați:



$$[(HCl)Ir(P—P)_2]Cl$$



$$[(HBr)Ir(P—P)_2]Cl$$

în care hidrogenul este situat probabil în poziție trans față de halogenul coordinat.

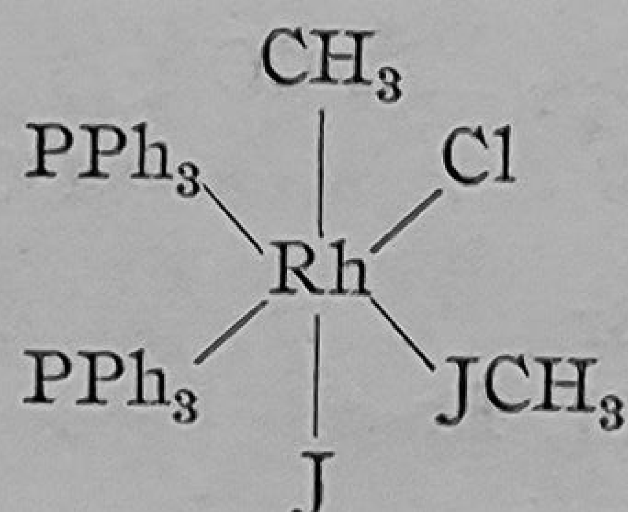
Halogenuri metalice şi organice ca şi pseudohalogenuri sînt alte tipuri de molecule covalente care pot fi uşor adiţionate la acestă combinaţie.

Combinaţia $RhCl(PPh_3)_3$ adiţionează, de asemenea, o serie de molecule covalente [23]. O particularitate neobişnuită a acestei combinaţii o constituie proprietatea ei de a disocia în soluţie, pentru a forma specii formal tricoordinate, coordinativ nesaturate $RhCl(PPh_3)_2$.

Spre deosebire de combinaţiile complexe d^8, plan-pătrate menţionate mai sus, care participă la reacţii de adiţie electrofile, datorită poziţiei de coordinare vacante, speciile $RhCl(PPh_3)_2$ pot acţiona atît ca electrofili cît şi ca nucleofili. Această funcţie dublă are probabil un rol important în comportarea catalitică a combinaţiei $RhCl(PPh_3)_3$.

Interacţia speciilor $RhCl(PPh_3)_2$ cu molecule RX poate să conducă astfel fie la compuşi pentacoordinaţi, fie, în cazurile în care solventul sau o altă grupare funcţională a moleculei adiţionate ocupă a şasea poziţie de coordinare, la combinaţii octaedrice.

Cu iodura de metil s-a obţinut combinaţia cu compoziţia $(PPh_3)_2RhMeClJ$, MeJ. Datele de r.m.n indică prezenţa a două grupe metil diferite din punct de vedere chimic, una legată direct la rodiu, iar cealaltă coordinată ca o iodură de metil. Structura probabilă a acestei combinaţii poate fi reprezentată prin formula:



sau un izomer al acesteia.

În stare solidă, combinaţia este diamagnetică şi stabilă la aer, în soluţie de solvenţi organici se descompune însă încet.

Cu clorura de alil se obţin doi produşi cu aceeaşi compoziţie, anume $(PPh_3)_2RhCl(C_3H_5)$. Ambele combinaţii sînt diamagnetice şi stabile la aer în stare solidă.

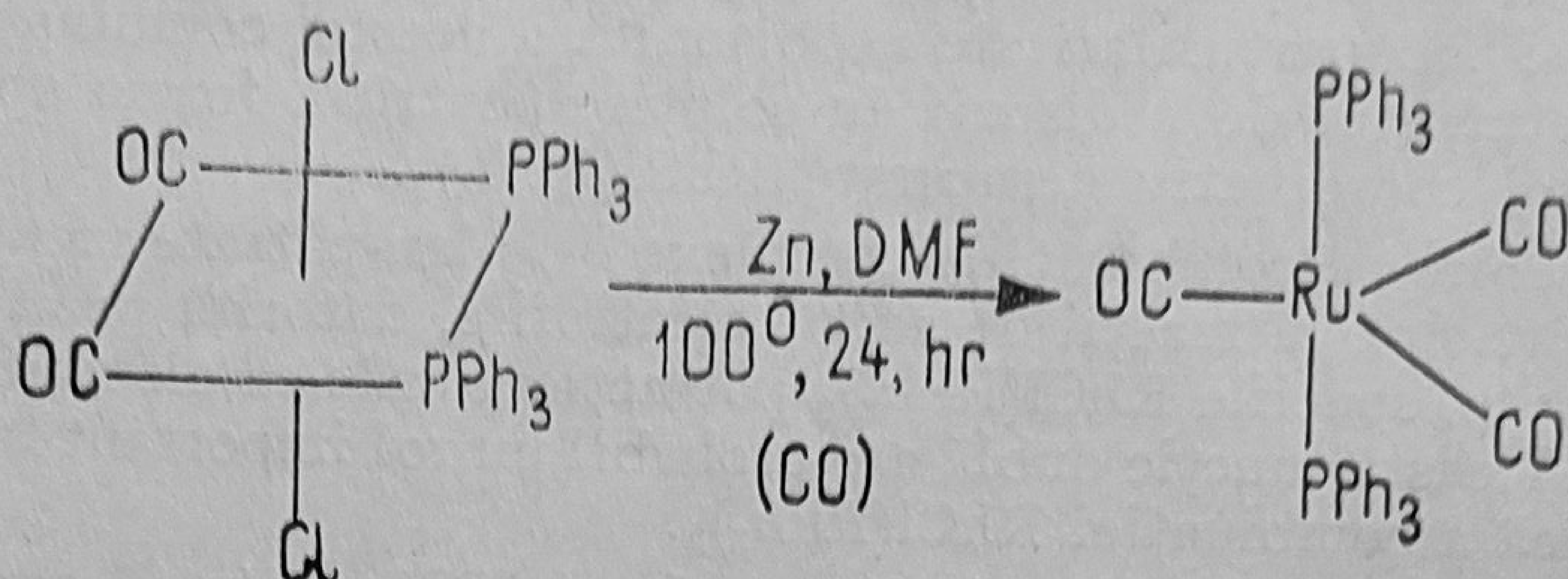
Spectrele de r.m.n. arată că într-un compus gruparea alil este π-legată, în timp ce în al doilea este σ-legată.

În diclormetan $(PPh_3)_3RhCl$ absoarbe oxigen molecular, conducînd la substanţa cristalină $(PPh_3)_2Rh(O_2)Cl$. Liganzi ca CO deplasează oxigenul pentru a da $(PPh_3)_2Rh(CO)Cl$.

Prin acţiunea acidului clorhidric gazos asupra soluţiilor de $(PPh_3)_3RhCl$ în cloroform se obţine combinaţia $(PPh_3)_2RhHCl_2$, de culoare galbenă, care cu etilenă sau acetilenă conduce la combinaţiile etil şi vinil corespunzătoare ale rodiului (III). Reacţii asemănătoare au loc şi cu alte hidrocarburi nesaturate.

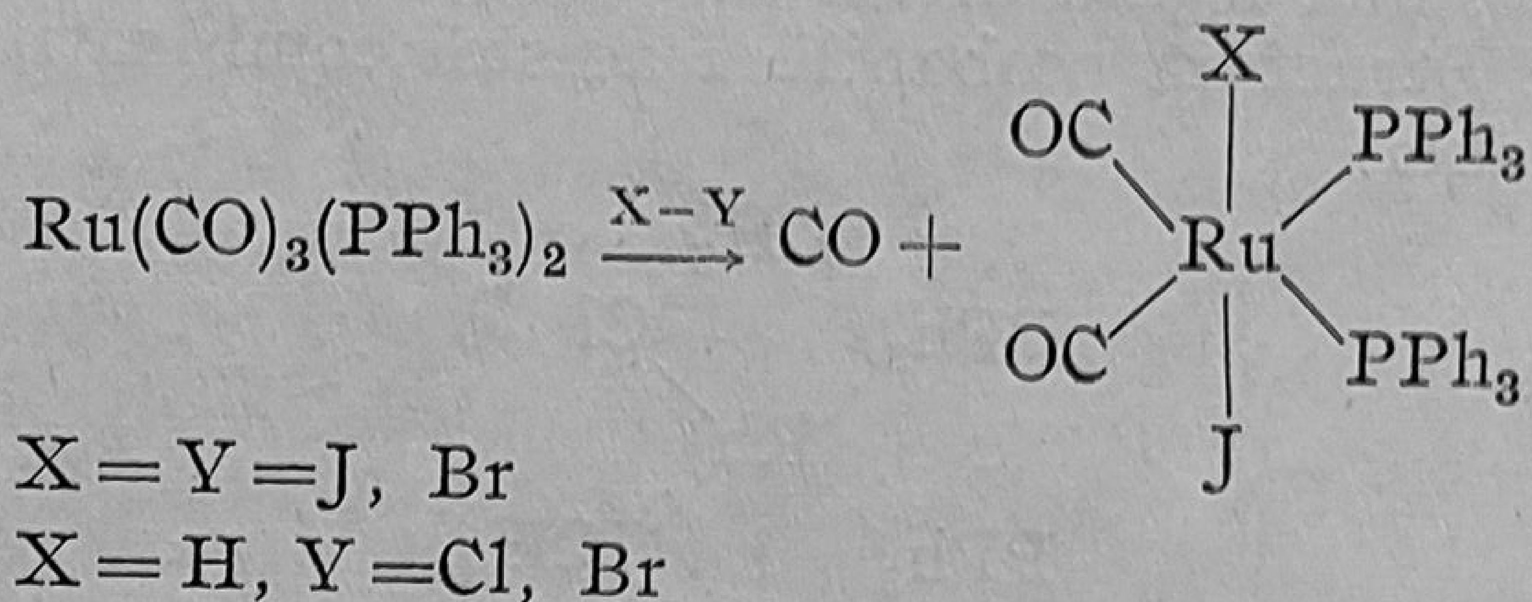
Reactivitatea anticipată, pentru combinaţiile complexe ale ruteniului şi osmiului zerovalent, a condus la studiul reacţiilor de adiţie oxidativă ale unei combinaţii de ruteniu de acest tip.

Combinaţia folosită în acest scop [24] este obţinută prin reducerea cu pulbere de zinc în DMF, în prezenţă de monoxid de carbon a combinaţiei $[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ conform reacţiei:



Structura de bipiramidă trigonală cu moleculele CO în planul ecuatorial atribuită acestei combinaţii este confirmată de prezenţa unei singure frecvenţe de valenţă carbonil la 1895 cm^{-1}.

După cum s-a prevăzut, această combinaţie participă la o serie de reacţii de adiţie oxidativă, cu pierderea unei molecule de monoxid de carbon, conform reacţiei



X = Y = J, Br
X = H, Y = Cl, Br

Alte specii care adiţionează la această combinaţie sînt halogenurile de mercur şi iodura de metil. În aceste cazuri se formează legături Hg—Ru, respectiv C—Ru.

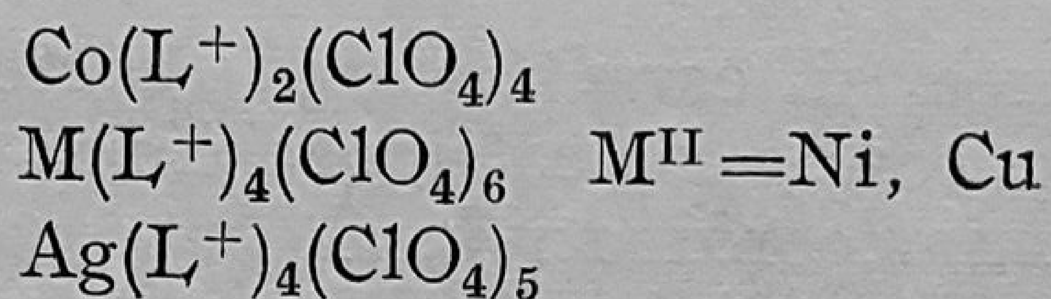
5. COMBINAŢII COMPLEXE CU LIGANZI CATIONICI

Qnagliano şi colaboratorii [25] au întreprins un studiu sistematic asupra proprietăţilor donoare ale unor liganzi încărcaţi pozitiv (cationici), ca: β-amino-etiltrimetilamoniu $[(CH_3)_3^+N(CH_2)_2NH_2]$ (β-L^+), γ-amino-propil trimetilamoniu $[(CH_3)_3^+N(CH_2)_3NH_2]$ (γ-L^+) şi N-alchil trietilendiamoniu (L^+).

Studiul capacităţii de coordinare a liganzilor cationici prezintă un interes multiplu. În asemenea sisteme pot fi puse în evidenţă aspecte noi ale interacţiei electronice în sfera de coordinare; o interacţie puternică între atomul încărcat şi atomul donor poate să determine o modificare bruscă în capacitatea de legare şi să conducă la combinaţii complexe de tip neobişnuit. Pe de altă parte, combinaţiile conţinînd astfel de liganzi s-ar caracteriza printr-o sarcină pozitivă neobişnuit de înaltă.

Combinațiile complexe obținute cu liganzii β-L^+ și γ-L^+ sînt analoge în ceea ce privește stoichiometria și configurațiile lor sterice, cu acelea ale aminelor primare alifatice cu lanț scurt. Astfel, cobaltul și nichelul bivalent formează combinații hexacoordinate cu configurație octaedrică, de tip spin-liber; zincul, cadmiul și paladiul bivalent formează combinații tetracoordinate, ultima avînd o structură plan-pătrată. Cu alte cuvinte, sarcina pozitivă la gruparea amoniu tetrasubstituită nu împiedică prin ea însăși proprietățile donoare ale grupării amină primară.

Cu cel de-al treilea ligand cationic N-alchiltrietilendiamoniu (L^+) s-au obținut — în funcție de natura anionului — tipuri diferite de combinații. Astfel, halogenurile metalelor tranziționale formează cu halogenurile acestui cation, combinații de forma $M(L^+)X_3$ (unde M^{II}=Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt; $X = Cl^-, Br^-, J^-$); azotatul L^+NO_3 formează cu azotați metalici combinații asemănătoare, $M(L^+)(NO_3)_3$. Din reacția între perclorați metalici și percloratul cationului L^+, $L^+ClO_4^-$ au fost obținute următoarele combinații:



$$Co(L^+)_2(ClO_4)_4$$
$$M(L^+)_4(ClO_4)_6 \quad M^{II}=Ni,\ Cu$$
$$Ag(L^+)_4(ClO_4)_5$$

Datele magnetice și spectrale indică coordinarea cationului la ionul metalic central. Această formulare este confirmată și de faptul că în cazul cationului N, N' — metilat (L^{2+}) ca și al cationului chinuclidinium (L_q^+) nu se observă formarea unor compuși asemănători cu sărurile metalice respective.

Spre deosebire de gruparea L^+, în care unul din atomii de azot este încă liber pentru a acționa ca atom donor, și care se comportă ca un ligand formînd cu ionii metalici combinații stabile, grupările L^{2+} și Lq^+ se comportă simplu ca niște cationi.

Capitolul **18**

COMBINAŢII COMPLEXE CATALIZATORI ÎN REACŢIILE DE HIDROGENARE

Obţinerea şi caracterizarea combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale conţinînd ca ligand ionul de hidrogen a deschis perspective noi în chimia coordinativă. O importanţă deosebită din acest punct de vedere prezintă studiul relaţiei acestor combinaţii cu reacţiile de hidrogenare catalitică.

În procesele de hidrogenare catalitică ale compuşilor nesaturaţi — atît în sisteme omogene cît şi eterogene — au fost propuse ca intermediari specii în care se stabilesc legături metal tranziţional-hidrogen. Acest lucru e justificat pe de o parte, de proprietatea hidrurilor complexe de a adiţiona olefine pentru a forma combinaţii de tipul alchil-metalice, iar pe de altă parte de faptul că pentru sistemele destul de complicate cobalt (II) — cian, care acţionează drept catalizator de hidrogenare omogenă ca şi pentru alte sisteme s-a stabilit prezenţa unei specii conţinînd hidrogen.

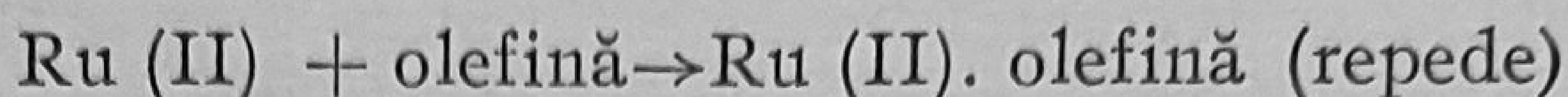
Activitatea catalitică este, în general, legată de prezenţa la atomul metalic central a unor orbitale vacante de energie joasă — în special orbitale cu un grad mare de caracter *d* — care pot forma cu ionul de hidrogen legături slabe prin acceptare de electroni de la acesta. Caracterul acestor legături şi prin urmare activitatea catalitică a combinaţiilor complexe este în mare măsură afectată de natura celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare a combinaţiei considerate.

După cum a observat Halpern, barierele de activare mari care reflectă energia de disociere mare a moleculei de hidrogen (circa 103 kcal/mol) pot fi parţial învinse prin folosirea hidrurilor complexe ale metalelor tranziţionale drept catalizatori.

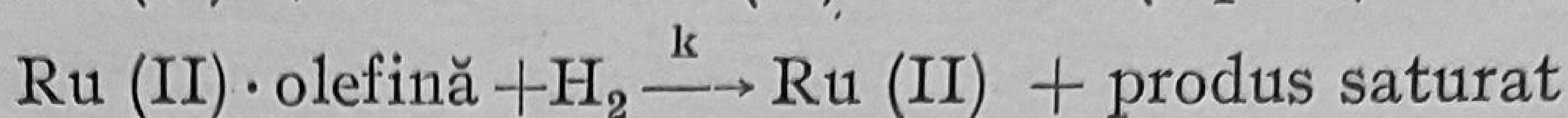
În literatura de specialitate sînt semnalate multe studii asupra hidrogenării omogene în prezenţa unor astfel de catalizatori.

Astfel, Halpern şi colaboratorii [26] relatează hidrogenarea în condiţii omogene a unor compuşi olefinici ca acizii maleic, fumaric şi acrilic, folosind drept catalizatori combinaţii de tipul clororutenaţi (II).

Mecanismul după care are loc această hidrogenare, presupune formarea în prima etapă — a unei combinaţii Ru (II) — olefină care reacţionează apoi cu hidrogenul, adică



$$\text{Ru (II)} + \text{olefină} \rightarrow \text{Ru (II)} . \text{olefină (repede)}$$



$$\text{Ru (II)} \cdot \text{olefină} + H_2 \xrightarrow{k} \text{Ru (II)} + \text{produs saturat}$$

Formarea unei combinaţii 1:1, între ruteniu bivalent şi substanţa organică, a fost confirmată spectrofotometric pentru cazul acidului maleic.

Formarea unei astfel de combinaţii în sistemele considerate activează compusul olefinic stabilizînd în acelaşi timp ruteniul bivalent faţă de reducere sau disproporţionare.

Unul dintre catalizatorii cu multiple posibilităţi de aplicare, dar care are dezavantajul de a fi solubil numai în apă, este sistemul Co (II)-cian; care permite reducerea legăturilor duble conjugate, dar nu afectează legăturile etilenice izolate.

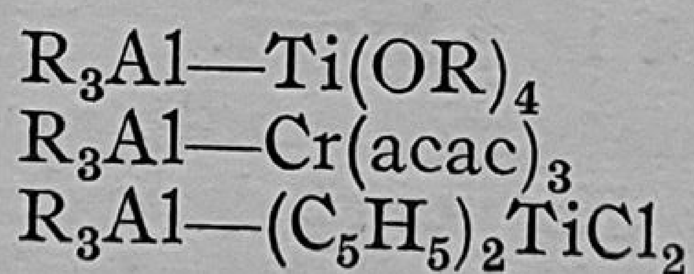
Absorbţia hidrogenului molecular de către soluţia apoasă conţinînd ionul $[Co(CN)_3]^{3-}$ a fost semnalată încă în 1942, de către Iguchi. Relativ recent s-a stabilit că specia care se formează în acest sistem este $[Co^{III}(CN)_5H]^{3-}$.

Kwiatek şi colaboratorii [27] au studiat hidrogenarea catalitică a unei varietăţi de substanţe organice, folosind drept catalizator această combinaţie a cobaltului bivalent în soluţie apoasă.

Tipurile de substanţe organice care au fost reduse pe această cale, cuprind diene alifatice, olefine aromatice conjugate, acizi α, β nesaturaţi şi aldehide, 1, 2-dicetone şi azoxi compuşi.

Rezultatele obţinute arată nu numai că acest catalizator este specific faţă de tipul grupării funcţionale reduse, dar este sensibil la alte particularităţi structurale ale moleculelor respective.

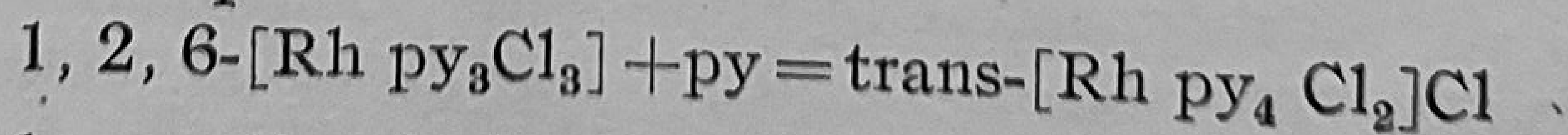
Sloan şi colaboratorii [28] descriu o serie de combinaţii ale metalelor tranziţionale conţinînd derivaţi organometalici, deci combinaţii cu legături metal-metal, care au proprietatea de a fi catalizatori solubili pentru hidrogenarea olefinelor. S-a stabilit că metalele tranziţionale din grupele IV—VIII, mai ales sub forma de acetilacetonaţi sau alcoxizi sînt activi cînd sînt combinaţi de preferinţă cu un compus trialchil-aluminiu. Cu sisteme de catalizatori ca:



$$R_3Al—Ti(OR)_4$$
$$R_3Al—Cr(acac)_3$$
$$R_3Al—(C_5H_5)_2TiCl_2$$

au fost hidrogenate olefine mono-, di-, tri- şi tetrasubstituite.

Pornind de la constatarea că multe sinteze care constau în înlocuirea nucleofilă a ionilor halogeni coordinaţi la rodiu trivalent cu liganzi donori de azot, ca, de exemplu:



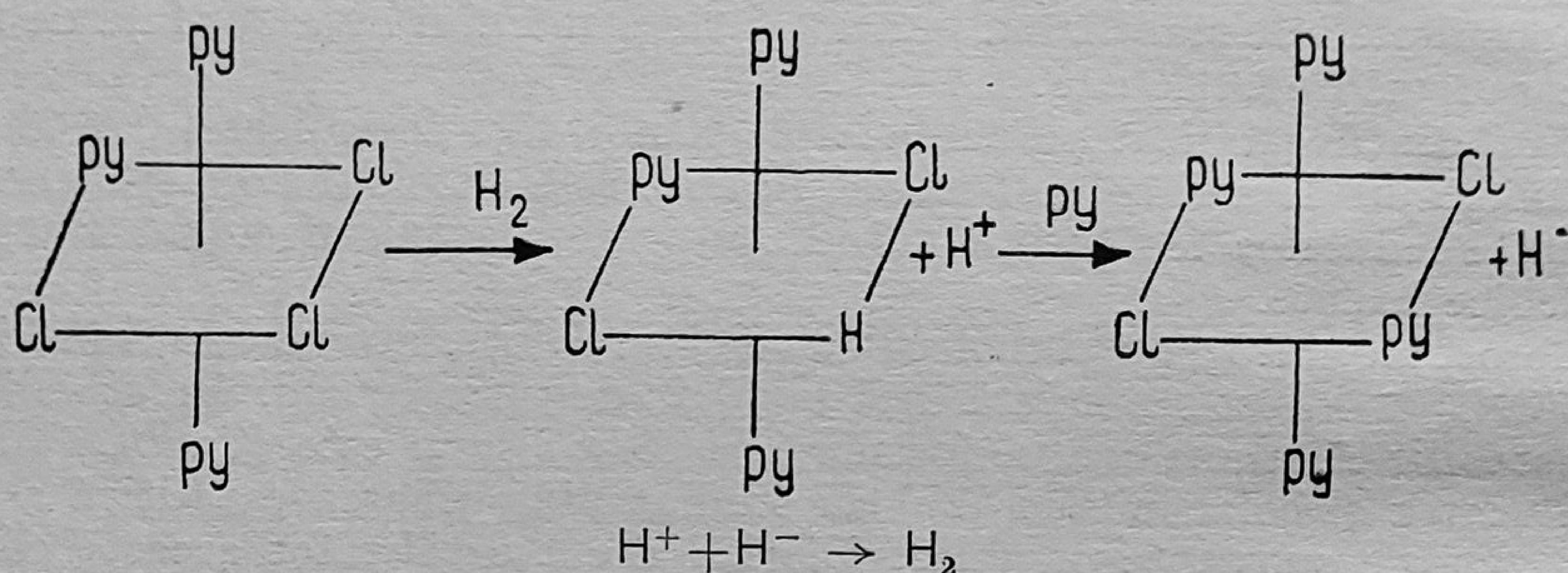
$$1, 2, 6\text{-}[Rh\ py_3Cl_3] + py = trans\text{-}[Rh\ py_4\ Cl_2]Cl$$

sînt catalizate de agenţi reducători capabili să formeze ioni de hidrogen ca acidul pirofosforos, Wilkinson şi colaboratorii [29] stabilesc proprietatea

combinaţiilor complexe ale rodiului (III) de a activa hidrogenul molecular.

Autorii menţionaţi stabilesc că reacţia indicată mai sus este catalizată în mod foarte eficient la temperatura camerei şi la presiune atmosferică, sau mai mică, de hidrogenul molecular. Aceasta constituie o metodă foarte simplă de preparare a combinaţiei *trans*-[Rh py_4Cl_2]Cl, care practic se reduce la tratarea unei soluţii apoase de piridină a triclorurii de rodiu cu hidrogen molecular.

Pentru această reacţie, autorii propun următoarea schemă



O cataliză omogenă asemănătoare s-a observat şi pentru reacţia de acvatizare a triclorurii de rodiu.

Tratată cu hidrogen molecular la presiune de o atmosferă şi temperatura camerei, soluţia apoasă roşie a acestei săruri devine repede galbenă. Produsul astfel obţinut este combinaţia *trans*-$[Rh(H_2O)_4Cl_2]^+$. Pentru această reacţie, autorii presupun un mecanism asemănător celui indicat mai sus; procesul catalizat fiind în aceste condiţii înlocuirea clorului cu apă.

Rezultate asemănătoare au fost obţinute şi în cazurile în care solventul a fost metanol.

Presupunerea că intermediarul, responsabil pentru aceste reacţii catalitice este o hidrură complexă, este confirmată de observaţia că soluţii de triclorură de rodiu sau 1, 2, 6-$[Cl_3Py_3Rh]$ în etanol, conţinînd 1-hexenă, absorb la temperatura camerei şi la presiune de o atmosferă, hidrogen molecular, olefina fiind convertită la *n*-hexan.

În scopul de a obţine un sistem mult mai stabil faţă de reducerea la metal şi mult mai eficient din punct de vedere catalitic decît cele ce utilizează piridina, Wilkinson şi colaboratorii [30] au studiat din acest punct de vedere combinaţiile complexe ale rodiului cu liganzi acceptori π mai puternici ca fosfinele şi arsinele terţiare.

Astfel folosind drept catalizator combinaţia $[(PPh_3)_3ClRh]$, autorii menţionaţi mai sus au demonstrat legătura care există între formarea hidrurii şi hidrogenarea omogenă, adică prezenţa hidrurilor complexe ca intermediari în reacţiile de hidrogenare omogenă ale olefinelor şi acetilenelor.

În soluţie etanol-benzen, la 25° şi presiuni mai mici sau egale cu o atmosferă, combinaţia $[(Ph_3P)_3ClRh]$ (care se obţine prin acţiunea PPh_3 în exces

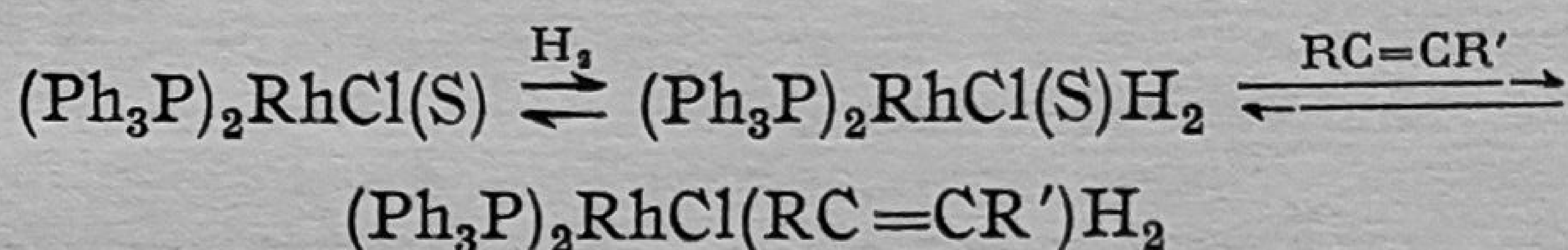
asupra soluţiilor alcoolice ale triclorurii de rodiu, fosfină acţionînd atît ca agent de complexare cît şi ca agent de reducere, este un catalizator extrem de rapid pentru reducerea compuşilor conţinînd legături duble sau triple.

Deşi în detaliu mecanismul acestor reacţii este încă neclar, cercetările efectuate au condus la cîteva rezultate importante.

Astfel, determinările de greutate moleculară au stabilit că în soluţie combinaţia $(PPh_3)_3RhCl$ disociază punînd în libertate fosfină şi o specie solvatată de forma generală $(Ph_3P)_2RhCl(S)$ (solvatarea axială cu formarea combinaţiei $(Ph_3P)_2RhCl(S)_3$ este în realitate mult mai probabilă.)

Labilitatea unei molecule de fosfină este pusă în evidenţă şi prin reacţia imediată a soluţiilor acestei combinaţii cu monoxidul de carbon, pentru a forma combinaţia $(Ph_3P)_2RhCl(CO)$, care funcţionează drept catalizator de hidrogenare omogenă foarte slab.

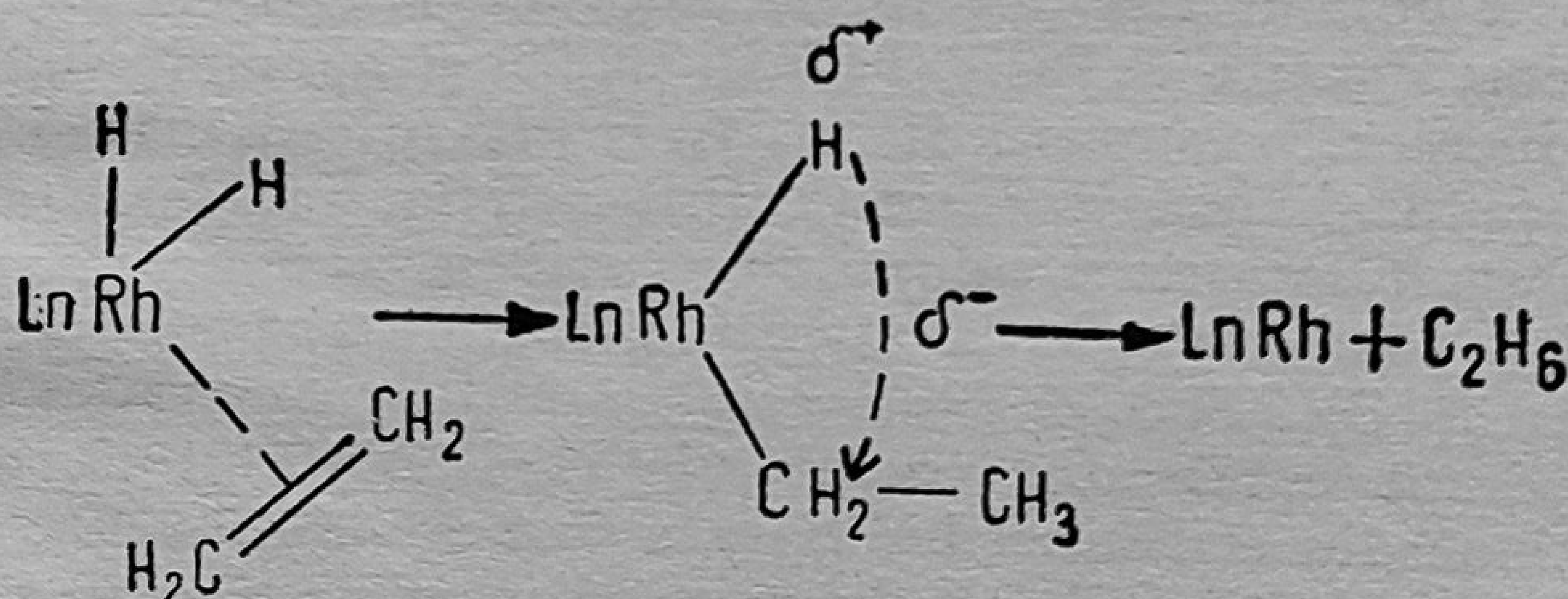
Specia activă principală $(Ph_3P)_2RhCl(S)$ participă la echilibre labile de forma:



$$(Ph_3P)_2RhCl(S) \underset{}{\overset{H_2}{\rightleftharpoons}} (Ph_3P)_2RhCl(S)H_2 \overset{RC=CR'}{\rightleftharpoons} (Ph_3P)_2RhCl(RC=CR')H_2$$

Prin deplasarea solventului devine disponibilă o poziţie pentru coordinarea olefinei sau acetilenei.

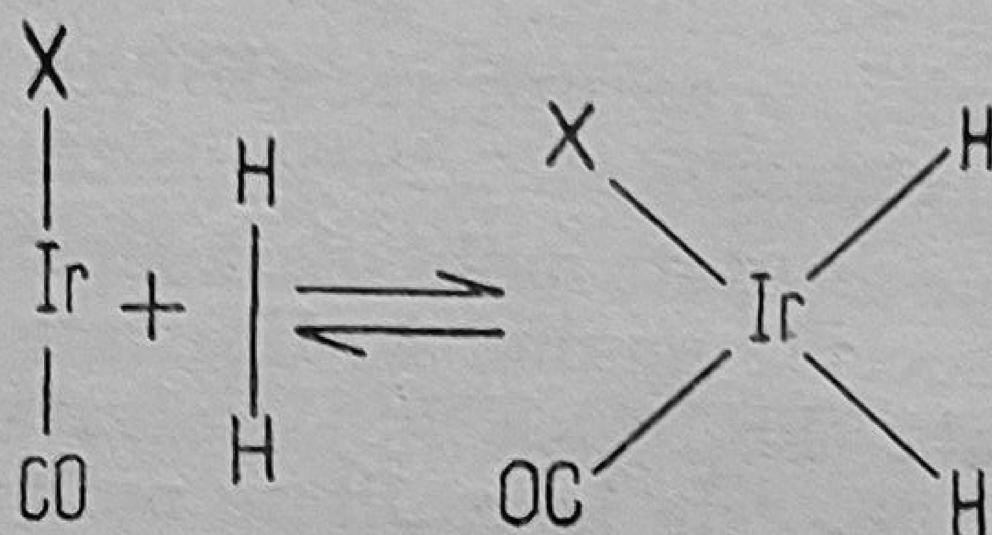
Modul exact în care hidrogenul este transferat la olefină este nesigur, deşi pare foarte probabil ca în acest sistem transferul să aibă loc la un singur atom metalic. În aceste condiţii, hidrogenarea ar putea fi reprezentată ca



Vaska şi Rhodes [31] stabilesc proprietatea combinaţiilor plan-pătrate ale rodiului şi iridiului monovalent de formă *trans*-$[MXCO(Ph_3P)_2]$ (M=Ir, Rh, X=halogen) de a cataliza reacţia etilenei, propilenei şi acetilenei cu hidrogenul molecular. Aceste reacţii au loc în soluţie de benzen sau toluen, la presiuni subatmosferice ale gazelor care reacţionează şi la temperaturi relativ joase (40—60°C).

Spre deosebire de catalizatorii de hidrogenare omogenă menţionaţi mai sus, catalizatorii descrişi de Vaska şi Rhodes reprezintă sisteme bine definite şi caracterizate prin proprietăţile şi structura lor.

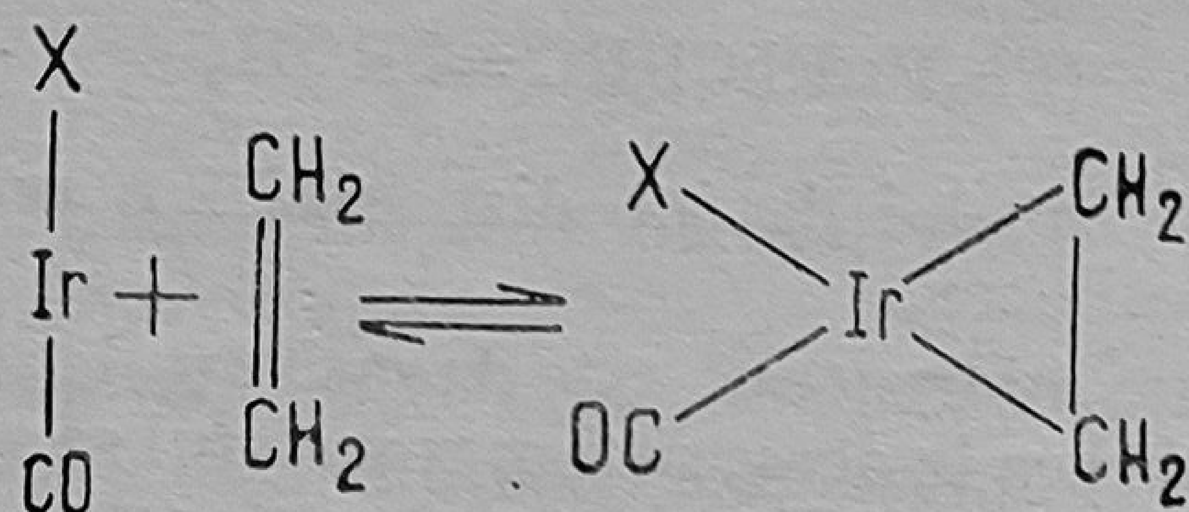
Combinaţiile de iridiu de forma indicată mai sus reacţionează reversibil cu hidrogenul, conducînd la aducţi de forma $[H_2IrX(CO)(PPh_3)_2]$ conform reacţiei



(cele două molecule de fosfină, trans una faţă de alta, neindicate în figură sînt normale la planul hîrtiei).

Configuraţia aducţilor cu hidrogen a fost stabilită prin măsurători IR şi r.m.n.

Combinaţiile de iridiu de tipul indicat mai sus, reacţionează, de asemenea, reversibil în condiţii ambiante cu etilena, acetilena şi alte molecule nesaturate:

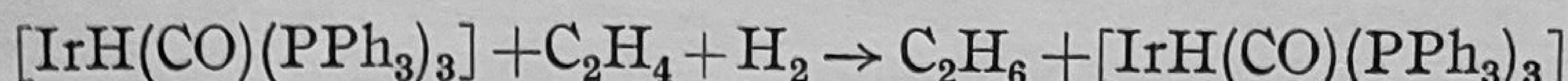


Măsurătorile volumetrice referitoare la absorbţia etilenei de către soluţia în toluen a combinaţiei $[IrJ(CO)(PPh_3)_2]$ (la 26° şi 700 mm), indică formarea unui aduct incolor, presupus a fi $[(C_2H_4)\ Ir\ J\ (CO)(Ph_3)_2]$. Deşi compuşii de adiţie n-au putut fi izolaţi datorită disocierii lor rapide în absenţa unui exces de substrat, structura aducţilor cu etilenă — indicată mai sus, — a fost atribuită prin analogie cu structura combinaţiei corespunzătoare cu oxigen $[O_2IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

Folosind drept catalizator combinaţia $[IrCl(CO)(Ph_3P)_2]$, randamentul de etan obţinut din etilenă şi hidrogen a fost de 40% la 60°. În prezenţa combinaţiei $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$ drept catalizator s-a observat o conversie mai slabă.

Efectuînd un studiu sistematic asupra hidrogenării catalitice omogene a moleculelor nesaturate, în prezenţa combinaţiilor complexe drept catalizatori, Vaska [32] propune o anumită corelaţie între configuraţia hidrurilor complexe şi procesele de hidrogenare. Pe baza unor date care vor fi expuse succint în cele ce urmează, el ajunge la concluzia că pentru compararea şi prevederea comportării catalitice a combinaţiilor complexe ale aceluiaşi metal sau a unor metale diferite, este important să se aprecieze atît stabilităţile relative ale configuraţiilor lor electronice şi stereochimice cît şi acelea ale aducţilor lor activi.

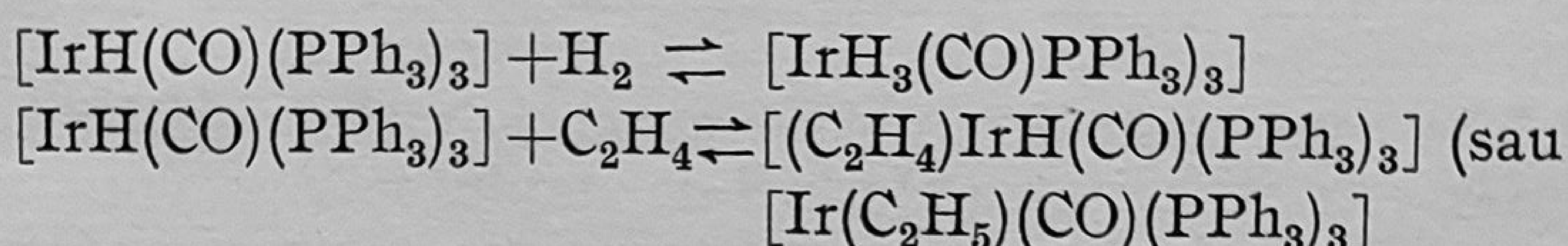
Pe lîngă combinaţia de iridiu tetracoordinată menţionată mai sus, proprietatea de a cataliza hidrogenarea etilenei în condiţii ambiante, a fost stabilită şi pentru altă combinaţie a aceluiaşi element (d^8) cu structură bipiramidă trigonală, anume $[IrH(CO)(PPh_3)_3]$.



$$[IrH(CO)(PPh_3)_3] + C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + [IrH(CO)(PPh_3)_3]$$

Analizele efectuate arată că în aceste condiţii reacţia are loc pînă la dispariţia reactanţilor; la sfîrşitul reacţiei, masa combinaţiei complexe a fost găsită neschimbată.

S-a stabilit, de asemenea, că această combinaţie pentacoordinată adiţionează reversibil atît hidrogenul cît şi etilena:

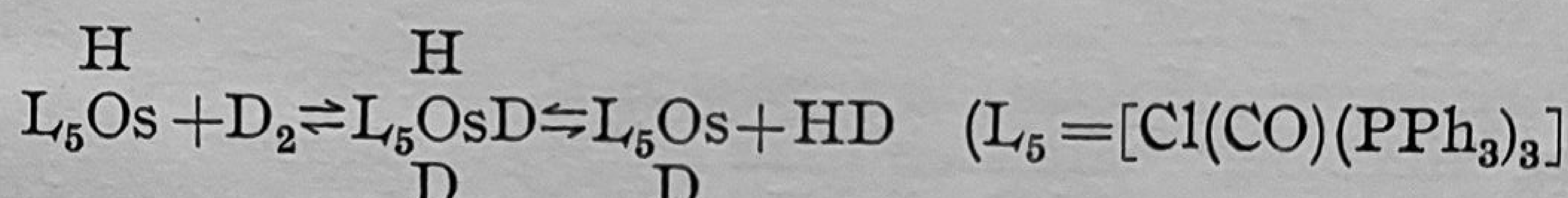


$$[IrH(CO)(PPh_3)_3] + H_2 \rightleftarrows [IrH_3(CO)PPh_3)_3]$$

$$[IrH(CO)(PPh_3)_3] + C_2H_4 \rightleftarrows [(C_2H_4)IrH(CO)(PPh_3)_3] \text{ (sau } [Ir(C_2H_5)(CO)(PPh_3)_3]$$

Hidrogenarea acetilenei folosind drept catalizator combinaţia $[IrH(CO)(PPh_3)_3]$ conduce la formarea etilenei şi a etanului. Din cauza unei reacţii concurente ireversibile a combinaţiei complexe cu acetilena, această cataliză este mai puţin eficientă decît conversia etilenei.

Hidrogenarea catalitică a acetilenei la etilenă şi etan a fost, de asemenea, realizată folosind drept catalizator o combinaţie complexă octaedrică d^6, anume $[OsHCl(CO)(PPh_3)_3]$. Această combinaţie nu absoarbe în măsură apreciabilă hidrogenul, dar schimbă hidrogenul cu denteriu, schimb care pare a fi incompatibil cu un mecanism de disociere, şi care pare să se producă pe calea unui intermediar octocoordinat de osmiu (IV), anume



$$\overset{H}{L_5Os} + D_2 \rightleftarrows L_5\overset{H}{\underset{D}{Os}}D \rightleftarrows L_5\underset{D}{Os} + HD \quad (L_5 = [Cl(CO)(PPh_3)_3]$$

Cu alte cuvinte există o dovadă pentru formarea unor aducţi de hidrogen nestabili atît pentru catalizatorii penta cît şi hexacoordinaţi. Astfel de aducţi pot fi implicaţi direct în hidrogenarea etilenei.

Indiferent dacă pentru realizarea unei astfel de reduceri este necesar ca ambii reactanţi — hidrogen şi etilenă — să fie activaţi de atomul metalic central sau numai hidrogenul, ambele mecanisme posibile presupun un intermediar activ, cu o configuraţie nefavorabilă din punct de vedere energetic, şi o cale simplă, o reducere reversibilă, pentru realizarea configuraţiei iniţiale.

Eficienţa catalitică superioară în reacţiile de hidrogenare considerate a combinaţiei $[IrH(CO)(PPh_3)_3]$ (d^8) faţă de combinaţii d^8, tetracoordinate înrudite ale aceluiaşi element, ca $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ se poate explica prin diferenţa în stabilitate a aducţilor activaţi; aductul hexacoordinat $[H_2IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ fiind cel mai stabil. După cum era de aşteptat, aducţii heptacoordinaţi, propuşi ca intermediari activi pentru reacţiile catalizate de combinaţia $IrH(CO)(PPh_3)_3$ sînt mai labili, cu toate acestea concentraţia lor la echilibru este totuşi importantă.

Pentru aducţi cu numere de coordinaţie (şi stări de oxidare) mai înalte se poate prevedea o activitate catalitică încă mai mare, dar în aceste cazuri concentraţiile lor reduse micşorează eficienţa catalitică aşteptată.

Printre sistemele folosite drept catalizatori de hidrogenare sînt, de asemenea, o serie de combinaţii complexe ale clorurii de staniu (II) cu metale platinice. Astfel, Cramer şi colaboratorii [33] semnalează hidrogenarea omogenă a etilenei şi acetilenei la temperatura camerei şi presiune atmosferică, folosind un catalizator de tipul $Pt\text{-}SnCl_2$.

Dacă un amestec de etilenă şi hidrogen 1:1 la presiune de o atmosferă este trecut printr-o soluţie de clorură de staniu şi acid cloroplatinic în metanol, are loc hidrogenarea rapidă şi practic cantitativă a moleculei nesaturate. În aceleaşi condiţii un amestec de acetilenă şi hidrogen conduce la etan şi etilenă.

O proprietate care poate fi corelată cu activitatea catalitică a acestui sistem complex este capacitatea clorurii de staniu de a provoca coordinarea etilenei la platină. Astfel, reacţionînd la presiunea atmosferică cu o soluţie de K_2PtCl_4, care conţine şi clorură de staniu (II), etilena conduce cantitativ la sarea lui Zeise. În absenţa clorurii de staniu, această sare nu se formează de loc.

Deoarece hidrogenarea olefinelor mai înalte cu un astfel de catalizator este mai dificilă s-a ajuns la concluzia că uşurinţa hidrogenării variază în acelaşi sens cu capacitatea olefinei de a funcţiona ca ligand.

Clorura de staniu are în acelaşi timp rolul de a stabiliza ionul metalic central faţă de reducerea la metal.

Studiind izomerizarea şi hidrogenarea selectivă a esterilor cu lanţ lung nesaturat, Bailar şi Itatani [34] extind aceste studii şi la alte tipuri de compuşi polinesaturaţi.

Catalizatorii frecvent folosiţi în acest scop sînt de tipul general $(R_3Q)_2MX_2$ (unde R reprezintă o grupare alchil sau aril, Q este fosfor, arsen sau stibiu, M platină, paladiu sau nichel, iar X un halogen sau pseudohalogen).

În cele mai multe cazuri la amestecul de reacţie se adaugă un compus de tipul $M'X_2$ sau $M'X_4$ — unde M' reprezintă siliciu, germaniu, staniu sau plumb — care transformă unul, sau poate ambii liganzi X, din combinaţia complexă considerată într-un ligand $—M'X_3$.

La început s-a crezut că prezenţa a două metale este esenţială pentru proprietăţile catalitice ale combinaţiei complexe respective. Studii mai recente au arătat însă că gruparea — $M'X_3$ funcţionează în mod simplu ca un ligand electrofil, care determină modificări în legătura M—H, într-o astfel de măsură încît combinaţia respectivă poate reacţiona cu legăturile duble ale moleculelor nesaturate. În unele cazuri cel puţin, gruparea CN^- produce efecte similare.

Etapă importantă în procesele de hidrogenare catalitică cu astfel de combinaţii pare a fi formarea unei hidruri complexe cu legătura Pt—H labilă. Cu cît această legătură este mai labilă cu atît hidrogenarea este mai eficientă. Labilitatea acestei legături şi în consecinţă reactivitatea hidrurii complexe poate fi accentuată într-o mare măsură prin coordinarea la ionul metalic central a unor liganzi acceptori π, ca $SnCl_3^-$ şi $SnBr_3^-$.

[1] Chatt, J, Duncanson, P. şi Shaw, B. L. *Proc. Chem. Soc.*, (1957), 343
[2] Owston, A. Partridge, L. şi Rowe, P. *Acta Cryst.* 13, 246, (1960).
[3] Eisenberg, R. şi Ibers, J. A. *Inorg. Chem.*, 4, 773, (1966)
[4] Clark, H. C. şi Tsang, W. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 529, (1967)
[5] Sacco, A., Ugo, R. şi Moles, A. *J. Chem. Soc.*, (1966), (1670)
[6] Chatt, J. şi Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1962), 5082
[7] Bailar, J. C, şi Itatani, H. *Inorg. Chem.* 4, 1619, (1965)
[8] Powell, J. şi Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1965), 3879
[9] Chatt, J. şi Hayter, R. G. *J. Chem. Soc.*, (1961), 2605
[10] Taylor, Craig R. şi Young, F. J. *Inorg. Chem.*, 5, 20, (1966)
[11] Faigenbaum, H. M. şi Wiberley, S. E. *Chem. Rev.*, (1963), 269
[12] Burk, D., Hearon, J. Z., Caroline, L. şi Schade, A. L. *J. Biol. Chem.*, 165, 723 (1946)
[13] Vaska, L. *Sience*, 140, 809, (1963)
[14] La Placa, J. S. şi Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2581, (1965)
[15] Vaska, L. şi Catone, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5324, (1966)
[16] Glen, K. şi Rehm, K. *Z. Anorg. Chem.*, 227, 237, (1936); 235, 201, 211, (1938)
[17] Vogt, L. H. *Inorg. Chem.*, 4, 1 157, (1966)
[18] Vaska, L. şi Bath, S. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1333, (1966)
[19] La Placa, J. S. şi Ibers, J. A. *Inorg. Chem.*, 5, 405, (1966)
[20] Vaska, L. *Science*, 152, 769, (1966)
[21] Vaska, L. şi Diluzio, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 679, (1962)
[22] Vaska, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5325, (1966)
[23] Lawson, D. N., Osborn, J. A. şi Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.*, (1966), 1733
Baird, M. C., Lawson, D. N., Maque, J. T., Osborn, J. A. şi Wilkinson, G. *Chem. Comm.*, (1966), 129
[24] Collman, J. P. şi Roper, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4008, (1965)
[25] Baneryee, K. A., Vallariano, L. M. şi Quagliano, J. V. *Coord. Chem. Rev.* (1966), 239; *Inorg. Chem.*, 3, 1557, (1964)
[26] Halpern, J., Harrod, J. F. şi James, B. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 753, (1961)
[27] Kwiatek, J., Mador, I. I. şi Seyler, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 304, (1962)
[28] Sloan, M. F., Matlach, A. S. şi Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 4014, (1963)
[29] Gillars, R. D., Osborn, J. A., Stockwell, P. B. şi Wilkinson, G. *Proc. Chem. Soc.*, (1964), 284
[30] Young, J. F., Osborn, J. A., Jardine, F. H. şi Wilkinson, G. *Chem. Comm.* (1965), 131
[31] Vaska, L. şi Rhodes, R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4970, (1965)
[32] Vaska, L. *I. Nucl. Chem. Letters* 1, 89, (1965)
[33] Cramer, R. D., Lenner, E. L., Lindsey, R. V. şi Stolberg, U. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1691, (1963)
[34] Bailar, J. C. şi Itatani, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1592, (1967)

E R A T Ă

Pag.	*Rîndul*	*În loc de:*	*Se va citi:*
110	11 de jos	produsă	propusă
129	15 de sus	pentru	pentru care
159	6 de sus	unor neechivalenți	unor protoni neechivalenți
168	20 de sus	derivațiile	deviația
240	2 de sus	Ni (TAAB) $(C10)_4$	Ni (TAAB) $(ClO_4)_2$
399	19 de sus	a^7—d^7	d^7—d^7
421	11 de sus	1,2 A°	1,28 A°

Chimia combinațiilor complexe
P. Spacu și M. Brezeanu